

10 Rec

PCT/JP03/00477

21.01.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 1月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-012224

[ST.10/C]:

[JP2002-012224]

出 願 人

Applicant(s):

タイホー工業株式会社

REC'D 14 MAR 2003

WIPO

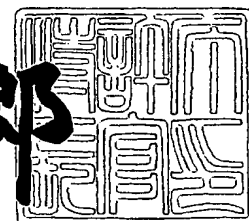
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3010203

【書類名】	特許願
【整理番号】	T1P069
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	G09F 13/20
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都文京区本郷二丁目 3 5 - 1 6 コータス弓町 4 0 2 号
【氏名】	仲矢 忠雄
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県横浜市鶴見区北寺尾一丁目 1 3 - 2 1
【氏名】	山内 隆夫
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県海老名市国分北 1 - 3 3 - 1 5 レオパレス B P 2 4 6 A 館 1 0 2 号
【氏名】	犀川 知行
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県海老名市国分北 1 - 3 3 - 1 5 レオパレス B P 2 4 6 A 館 1 0 5 号
【氏名】	田島 晶夫
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県横浜市瀬谷区南瀬谷二丁目 6 - 9
【氏名】	毛利 英正
【特許出願人】	
【識別番号】	000108546
【氏名又は名称】	タイホー工業株式会社
【代表者】	小坂田 弘三
【代理人】	
【識別番号】	100087594
【弁理士】	

【氏名又は名称】 福村 直樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012069

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9722306

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

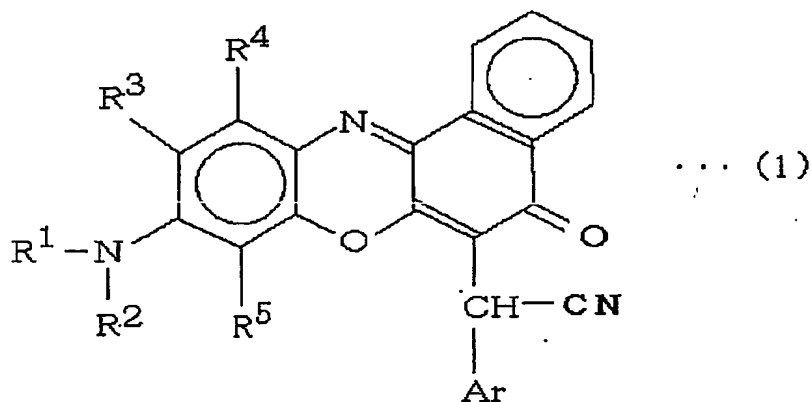
【発明の名称】 ナイルレッド系赤色発光化合物、その製造方法及びそれを利用した発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で示される構造を有することを特徴とするナイルレッド系赤色発光化合物。

【化1】



(但し、式中、 R^1 は、炭素数1～5の低級アルキル基を示し、また、 R^1 は R^3 と共同して $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^6\text{R}^7-$ (ただし、 $-\text{CR}^6\text{R}^7-$ における炭素はベンゼン環に結合し、 R^6 及び R^7 は水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基を示し、 R^5 および R^6 は、同一であっても相違していても良い。)を形成する。

R^2 は、炭素数1～5の低級アルキル基を示し、また、 R^2 は R^5 と共同して $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^8\text{R}^9-$ (ただし、 $-\text{CR}^8\text{R}^9-$ における炭素はベンゼン環に結合し、 R^8 及び R^9 は水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基を示し、 R^8 および R^9 は、同一であっても相違していても良い。)を形成する。

R^3 は、水素原子、 R^1 と共同して形成される前記結合、又は、 R^4 と共同して隣接するベンゼン環を含んで形成されてなるナフタレン環を示す。

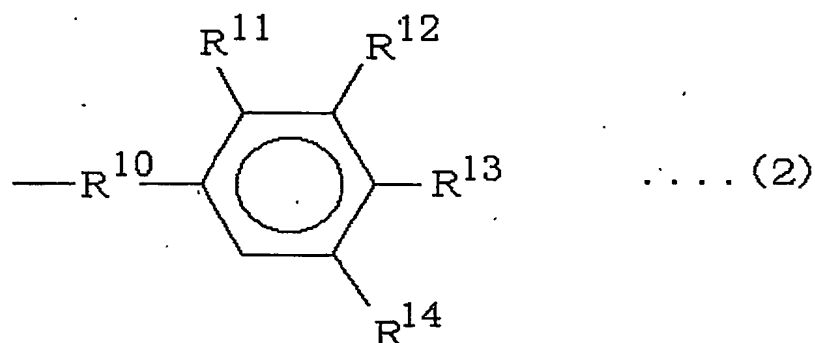
R^4 は、水素原子、又は R^3 と共同して隣接するベンゼン環を含んで形成され

てなるナフタレン環を示す。

R^5 は、水素原子、又は前記 R^2 と共同して形成される前記結合を示す。

Ar は、一般式 (2)、(4) 及び (5) のいずれかを示す。）

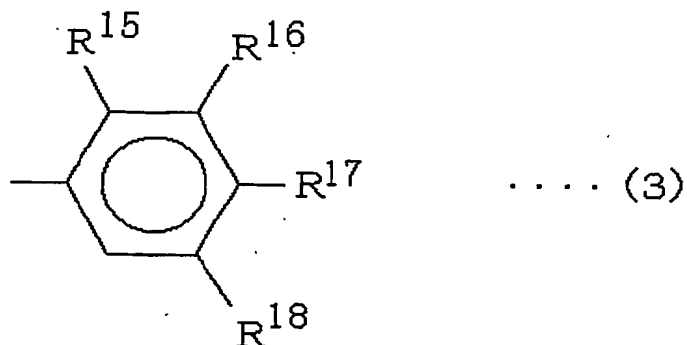
【化 2】



(但し、 R^{10} は、単結合又はメチレン基を示す。 R^{11} は、水素原子、又は R^{12} と共同して形成される $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-$ を示す。 R^{12} は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^{11} と共同して形成される $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-$ 、又は R^{13} と共同して形成される $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-$ を示す。 R^{13} は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^{12} と共同して形成される $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-$ 、又は一般式 (3) で示される基を示す。 R^{14} は、 R^{13} が水素原子であるときには水素原子又は炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、 R^{13} が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。

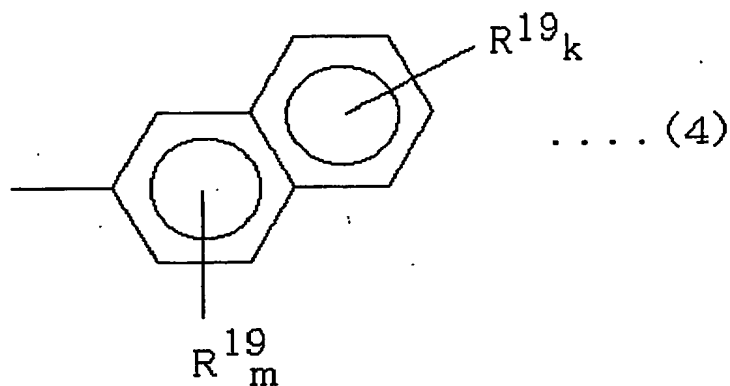
)

【化3】



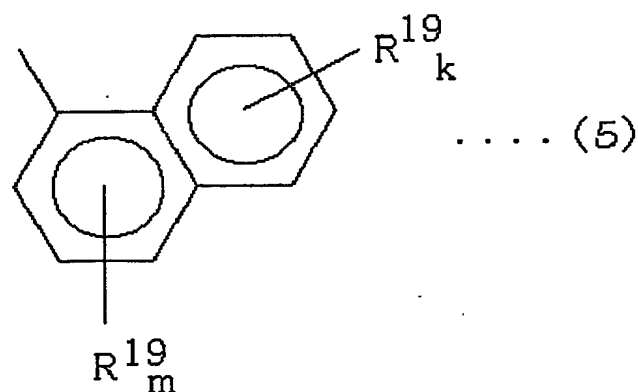
(但し、 R^{15} は、水素原子、又は R^{16} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^{16} は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^{15} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は R^{17} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^{17} は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^{16} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^{18} は、 R^{17} が水素原子であるときには水素原子又は炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、 R^{17} が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。)

【化4】



(但し、 R^{19} はフッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。 k は1～4の整数を示し、 m は1～3の整数を示す。 m と k との合計個数の R^{19} は同一であっても相違していても良い。)

【化5】



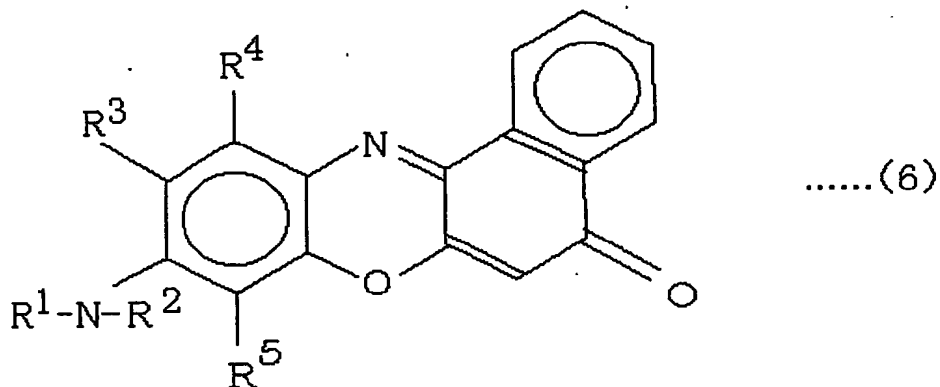
(但し、 R^{19} はフッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。 k は1～4の整数を示し、 m は1～3の整数を示す。 m と k との合計個数の R^{19} は同一であっても相違していても良い。)

【請求項2】

一般式(6)で示されるナイルレッド系色素化合物と一般式(7)で示される電子吸引性芳香族系アセトニトリルとを反応させることを特徴とする前記一般式

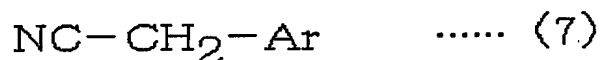
(1) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法。

【化6】



(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^6 は、前記請求項1におけるのと同様の意味を示す。)

【化7】



(但し、 Ar は、前記請求項1におけるのと同様の意味を示す。)

【請求項3】

一対の電極間に、前記一般式(1)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物を含有する発光層を設けてなることを特徴とする発光素子。

【請求項4】

一対の電極における陽極と前記発光層との間にホール輸送層が介装されて成る前記請求項3に記載の発光素子。

【請求項5】

前記発光層がナイルレッド系赤色発光化合物とホスト色素とを含有して成る前

記請求項4に記載の発光素子。

【請求項6】

前記発光層及びホール輸送層が蒸着法により形成されて成る前記請求項4又は5に記載の発光素子。

【請求項7】

前記発光層が前記ナイルレッド系赤色発光化合物と電子輸送性物質とホール輸送性高分子とを含有して成る前記請求項3に記載の発光素子。

【請求項8】

前記発光層が塗布法により形成されて成る前記請求項7に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、ナイルレッド系赤色発光化合物、その製造方法及び発光素子に関し、更に詳しくは、電気的エネルギーを印加すると深紅に近い赤色の発光が高輝度で可能なナイルレッド系赤色発光化合物、その新規な製造方法及びそれを利用した発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、有機電界発光素子（別に有機エレクトロルミネッセンス素子或いは有機EL素子とも称されている。）として種々の有機化合物が提案されている。

【0003】

しかしながら、赤色発光が可能で、発光輝度が高くて熱及び光等に安定な有機化合物は、未だ開発されていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

この発明の目的は、高い発光輝度であり、及び／又はCIE色度におけるX座標が0.63を超える赤色発光が可能であり、熱及び光等に安定な有機系の赤色発光化合物、その製造方法およびその有機系赤色発光化合物を使用する発光素子を提供することにある。

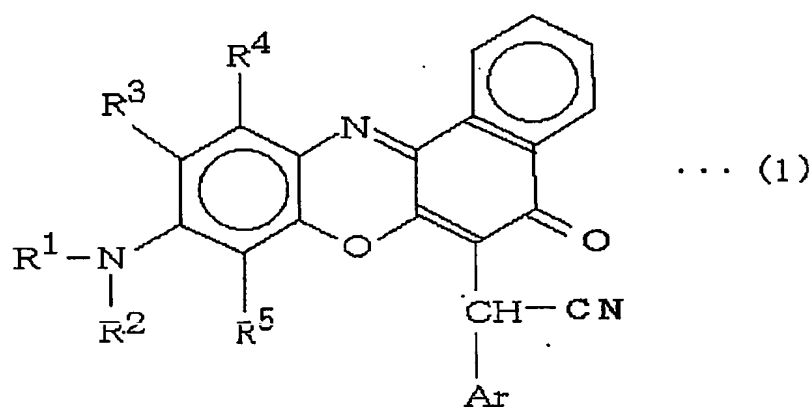
【0005】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための第1の発明は、下記一般式(1)で示される構造を有することを特徴とするナイルレッド系赤色発光化合物である。

【0006】

【化8】



但し、式中、 R^1 は、炭素数1～5の低級アルキル基を示し、また、 R^1 は R^3 と共同して $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^6\text{R}^7-$ （ただし、 $-\text{CR}^6\text{R}^7-$ における炭素はベンゼン環に結合し、 R^6 及び R^7 は水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基を示し、 R^6 および R^7 は、同一であっても相違していても良い。）を形成する。

【0007】

R^2 は、炭素数1～5の低級アルキル基を示し、また、 R^2 は R^5 と共同して $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^8\text{R}^9-$ （ただし、 $-\text{CR}^8\text{R}^9-$ における炭素はベンゼン環に結合し、 R^8 及び R^9 は水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基を示し、 R^8 および R^9 は、同一であっても相違していても良い。）を形成する。

【0008】

R^3 は、水素原子、 R^1 と共同して形成される前記結合、又は、 R^4 と共同して隣接するベンゼン環を含んで形成されてなるナフタレン環を示す。

【0009】

R^4 は、水素原子、又は R^3 と共同して隣接するベンゼン環を含んで形成されてなるナフタレン環を示す。

【0010】

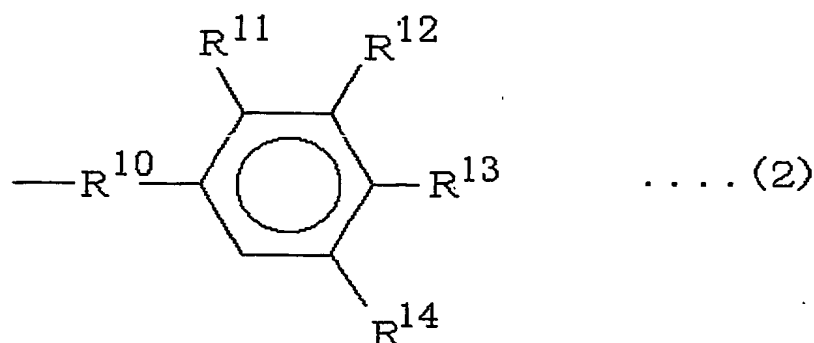
R^5 は、水素原子、又は前記 R^2 と共同して形成される前記結合を示す。

【0011】

Ar は、一般式 (2)、(4) 及び (5) のいずれかを示す。

【0012】

【化9】



但し、 R^{10} は、単結合又はメチレン基を示す。

【0013】

R^{11} は、水素原子、又は R^{12} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。

【0014】

R^{12} は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^{11} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は R^{13} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。

【0015】

R^{13} は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数 1～5 のフッ素原子含有

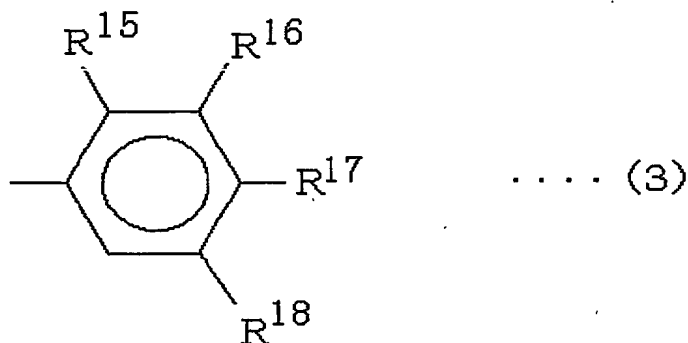
低級アルキル基、前記 R^{12} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は一般式(3)で示される基を示す。

【0016】

R^{14} は、 R^{13} が水素原子であるときには水素原子又は炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、 R^{13} が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。

【0017】

【化10】



但し、 R^{15} は、水素原子、又は R^{16} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。

【0018】

R^{16} は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^{15} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は R^{17} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。

【0019】

R^{17} は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^{16} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。

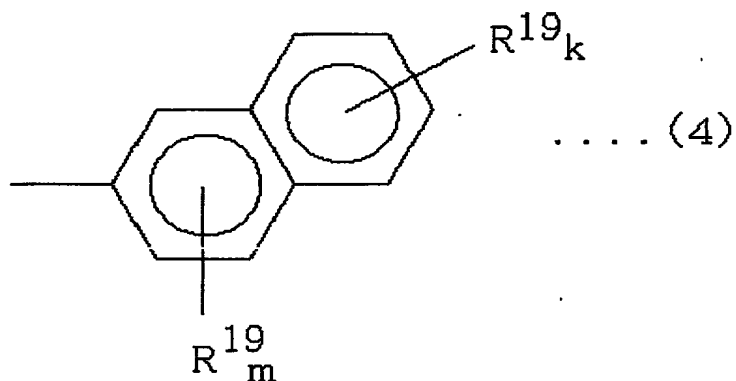
す。

【0020】

R^{18} は、 R^{17} が水素原子であるときには水素原子又は炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、 R^{17} が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。

【0021】

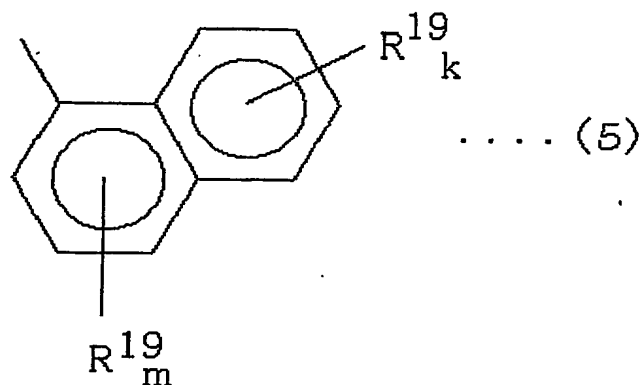
【化 11】



但し、 R^{19} はフッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。 k は 1～4 の整数を示し、 m は 1～3 の整数を示す。 m と k との合計個数の R^{19} は同一であっても相違していても良い。

【0022】

【化12】



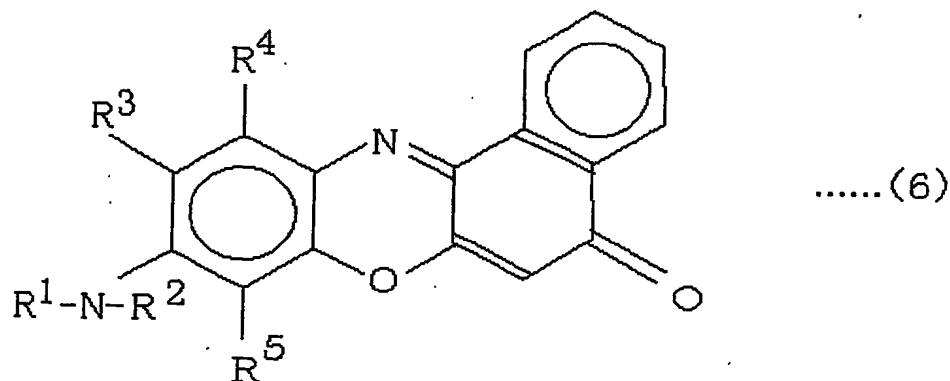
但し、 R^{19} はフッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。 k は1～4の整数を示し、 m は1～3の整数を示す。 m と k との合計個数の R^{19} は同一であっても相違していても良い。

【0023】

前記課題を解決するための他の手段は、一般式(6)で示されるナイルレッド系色素化合物と一般式(7)で示される電子吸引性芳香族系アセトニトリルとを反応させることを特徴とする前記一般式(1)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法である。

【0024】

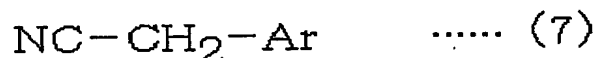
【化13】



但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は前記と同様の意味を示す。

【0025】

【化14】



但し、 Ar は、前記と同様の意味を示す。

【0026】

前記課題を解決するためのさらに他の手段は、一対の電極間に、前記一般式（1）で示されるナイルレッド系赤色発光化合物を含有する発光層を設けてなることを特徴とする発光素子である。

【0027】

前記発光素子は、その好適な態様において、一対の電極における一方の電極である陽極と前記発光層との間にホール輸送層が介装されて成り、

前記発光素子は、その好適な態様において、前記発光層がナイルレッド系赤色発光化合物とホスト色素とを含有して成り、

前記発光素子は、その好適な態様において、前記発光層及びホール輸送層が蒸着法により形成されて成り、

前記発光素子は、その好適な態様において、前記発光層が前記ナイルレッド系赤色発光化合物と電子輸送性物質とホール輸送性高分子とを含有して成り、

前記発光素子は、その好適な態様において、前記発光層が塗布法により形成されて成り、

前記発光素子は、その好適な態様において、前記発光層が、ジフェニルビニルビフェノール系青色発光化合物及びスチルベン系青色発光化合物よりなる群から選択される少なくとも一種と、クマリン系緑色発光化合物、インドフェノール系緑色発光化合物及びインジゴ系緑色発光化合物よりなる群から選択される少なく

とも一種とを含有してなる。

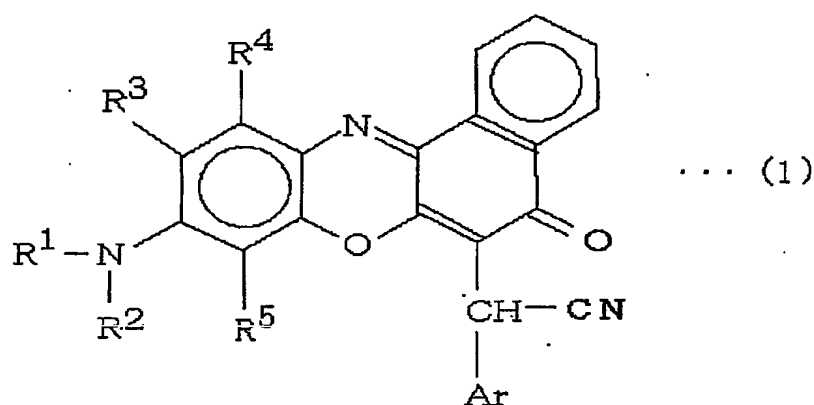
【0028】

【発明の実施の形態】

この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物は一般式（1）で示される。

【0029】

【化15】



一般式（1）中、 R^1 は、炭素数1～5の低級アルキル基であり得る。 R^1 にて示される低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基及びペンチル基を挙げることができる。

【0030】

前記 R^2 は、炭素数1～5の低級アルキル基であり得る。 R^2 にて示される低級アルキル基としては、前記 R^1 の場合と同様である。 R^1 と R^2 とは、同じ低級アルキル基であっても、異なる低級アルキル基であっても良い。

【0031】

前記 R^1 は、 R^3 と共同して $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^6\text{R}^7-$ （ただし、 $-\text{CR}^6\text{R}^7-$ における炭素はベンゼン環に結合し、 R^6 及び R^7 は水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基を示し、 R^6 および R^7 は、同一であっても相違していても良い。）を形成する。

【0032】

前記 R^1 及び R^2 が低級アルキル基である場合に、好適な $-\text{NR}^1\text{R}^2$ として

、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジ-*i*-プロピルアミノ基、ブチル基等を挙げることができる。

【0033】

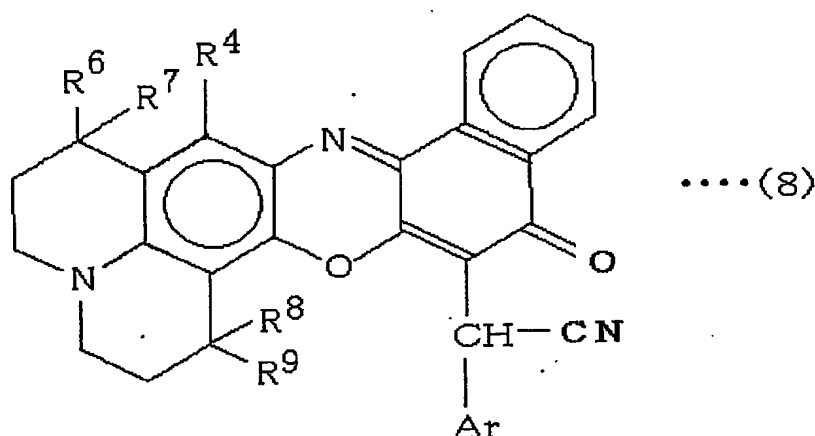
前記 R^2 は、 R^5 と共同して $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^8\text{R}^9-$ （ただし、 $-\text{CR}^8\text{R}^9-$ における炭素はベンゼン環に結合し、 R^8 及び R^9 は水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基を示し、 R^8 および R^9 は、同一であっても相違していても良い。）を形成する。

【0034】

前記 R^1 が R^3 と共同して $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^6\text{R}^7-$ であり、前記 R^2 が R^5 と共同して $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^8\text{R}^9-$ であるときの一般式（1）は、一般式（8）で示すことができる。

【0035】

【化16】



この一般式（8）における R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及びArは、前記と同様の意味を示す。

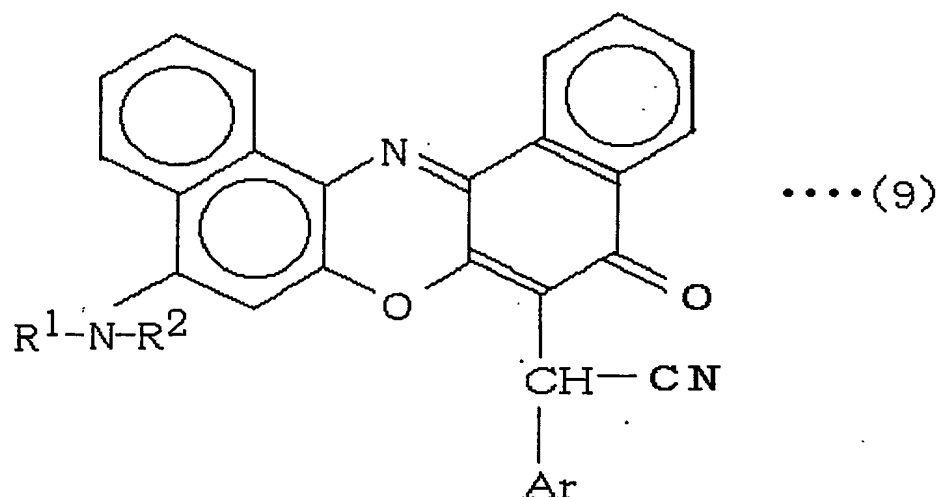
【0036】

一般式（1）中、 R^3 および R^4 は、共に水素原子であり、又は共同して隣接するベンゼン環を含んでナフタレン環を形成することができる。 R^3 および R^4 が共同して隣接するベンゼン環を含んでナフタレン環を形成してなる赤色発光化合物

は、一般式 (9) で示される。

【0037】

【化17】



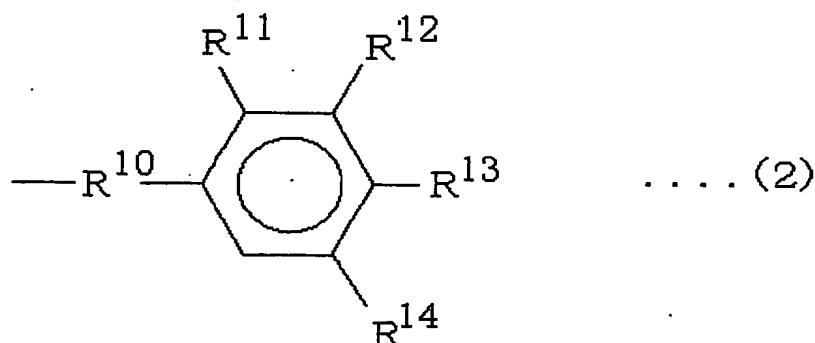
前記一般式 (9) における R^1 、 R^2 及び Ar は、前記と同様の意味を表す。

【0038】

また前記一般式 (1) における Ar は、一般式 (2)、(4) 又は (5) で示される構造を有する。

【0039】

【化 1 8】



但し、 R^{10} は、単結合又はメチレン基を示す。

【0040】

R^{11} は、水素原子、又は R^{12} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。

【0041】

R^{12} は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基（換言すると、基全体における炭素数が 1～5 であるとともに基中にフッ素元素を含有するフッ素原子含有低級アルキル基）、前記 R^{11} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は R^{13} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。なおここで「フッ素原子含有低級アルキル基」は、フッ素原子を置換基として含有する低級アルキル基と言う意味に理解される。

【0042】

R^{13} は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^{12} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は一般式 (3) で示される基を示す。

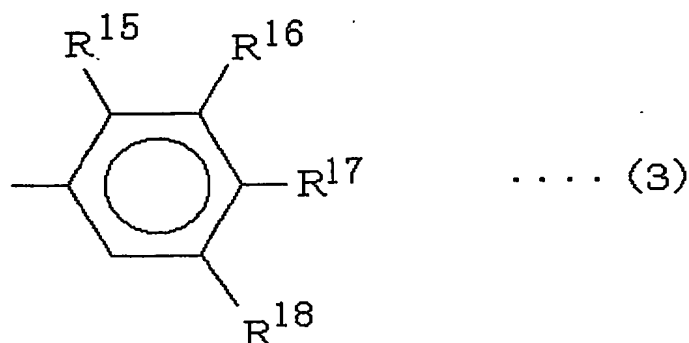
【0043】

R^{14} は、 R^{13} が水素原子であるときには水素原子又は炭素数 1～5 のフッ

素原子含有低級アルキル基を示し、 R^{13} が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。

【0044】

【化19】



但し、 R^{15} は、水素原子、又は R^{16} と共同して形成される $-CF_2-O-$ CF_2- を示す。

【0045】

R^{16} は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^{15} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は R^{17} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。

【0046】

R^{17} は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^{16} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。

【0047】

R^{18} は、 R^{17} が水素原子であるときには水素原子又は炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、 R^{17} が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。

【0048】

前記 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{16} 、及び R^{17} で示される炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基としては、フッ素原子含有メチル基例えば、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、及びモノフルオロメチル基、フッ素原子含有エチル基例えばペンタフルオロエチル基、フッ素原子含有プロピル基例えばヘキサフルオロプロピル基、フッ素原子含有ペンチル基等を挙げることができる。これらの中でも好ましいフッ素原子含有低級アルキル基はフッ素原子含有メチル基である。

【0049】

前記一般式(1)又は(9)中の A_r において、 R^{10} が単結合又はメチレン基である場合に、好適な R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} の組合せ例を、表1に示す。

【0050】

【表 1】

組合せ例	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴
1	-H	-CF ₃	-H	-CF ₃
2	-H	-F	-CF ₃	-H
3	-H	-CF ₃	-F	-H
4	-H	-CF ₃	-CN	-H
5	-H	-CN	-CF ₃	-H
6	-H	-F	-CN	-H
7	-H	-CN	-F	-H
8	-H	-F	-CF ₃	-H
9	-CF ₂ -O-CF ₂ -		-H	-H
10	-H	-CF ₂ -O-CF ₂ -		-H
11	-H	一般式 (3)	-H, -CF ₃ , -CN, 又は-H	-H
12	-F	-F	-CF ₃	-H
13	-CF ₃	-H	-CF ₃	-H

【0051】

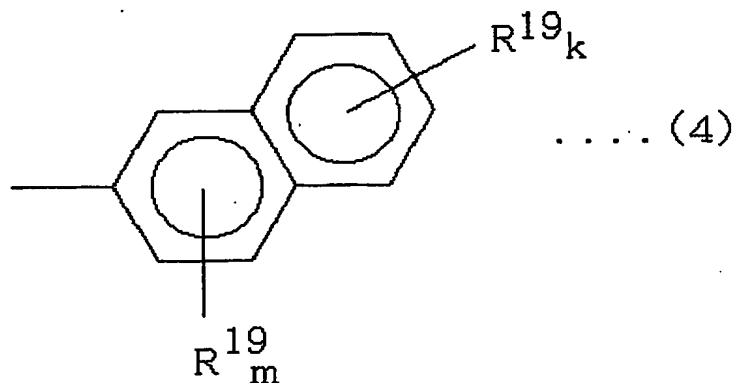
前記表 1 に示される好適例の外に、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 5-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニル基、及び 3, 5-ジフルオロフェニル基等のフッ化フェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、及び 3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基等のトリフルオロメチルフェニル基、及び 4-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル基、6-フルオロ-2-トリフルオロメチルフェニル基等のフルオロトリフルオロメチルフェニル基等を Ar の好適例として挙げる事ができる。

【0052】

Ar の 1 つは、一般式 (4) で示される。

【0053】

【化 20】



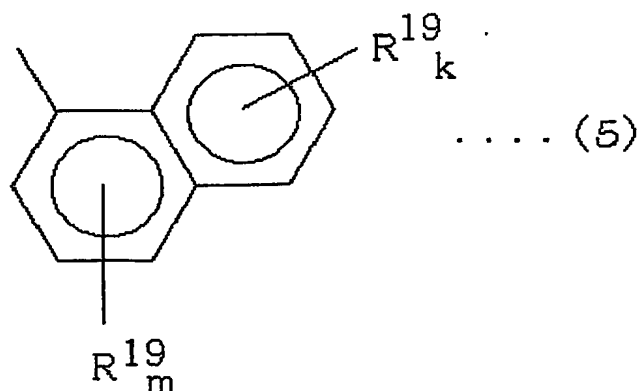
但し、 R^{19} はフッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。k は 1～4 の整数を示し、m は 1～3 の整数を示す。m と k との合計個数の R^{19} は同一であっても相違していても良い。

【0054】

Ar の 1 つは一般式 (5) で示される。

【0055】

【化 21】



但し、 R^{19} はフッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。k は 1～4 の整数を示し、m は 1～3 の整数を示す。m と k との合計個数の R^{19} は同一であっても相違していても良い。

【0056】

一般式(4)又は(5)で示されるナフチル基は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基と言う電子吸引性基を有しているので、ナイルレッド骨格における π 電子とフッ素系の置換基又はシアノ基とが超共役効果を発揮して赤色発光を容易にする。

【0057】

ナフチル基に結合する炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基は、一般式(2)における炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基と同様である。ナフチル基に結合する炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基の中でも、トリフルオロメチル基が好適である。

【0058】

一般式(4)で示されるナフチル基の内、1-ナフチル基に関しては、例えば、1個のトリフルオロメチル基が2位、3位、4位、5位、6位、7位又は8位に結合する(トリフルオロメチル)-1-ナフチル基、フッ素原子が2位、3位、4位、5位、6位、7位又は8位に結合するフルオロ-1-ナフチル基、2個のトリフルオロメチル基が2位及び3位、2位及び4位、2位及び5位、2位及び6位、2位及び7位、2位及び8位、3位及び4位、3位及び5位、3位及び6位、3位及び7位、3位及び8位、4位及び5位、4位及び6位、4位及び7位、4位及び8位、5位及び6位、5位及び7位、5位及び8位、6位及び7位、6位及び8位、又は7位及び8位に結合するビス(トリフルオロメチル)-1-ナフチル基、2個のフッ素原子が2位及び3位、2位及び4位、2位及び5位、2位及び6位、2位及び7位、2位及び8位、3位及び4位、3位及び5位、3位及び6位、3位及び7位、3位及び8位、4位及び5位、4位及び6位、4位及び7位、4位及び8位、5位及び6位、5位及び7位、5位及び8位、6位及び7位、6位及び8位、又は7位及び8位に結合するジフルオロ-1-ナフチル基、3個のトリフルオロメチル基が2位、3位及び4位、2位、3位及び5位、2位、3位及び6位、2位、3位及び7位、2位、3位及び8位、2位、4位及び5位、2位、4位及び6位、2位、4位及び7位、2位、4位及び8位、2位、5位及び6位、2位、5位及び7位、2位、5位及び8位、2位、6位及び

7位、2位、5位及び8位、3位、4位及び5位、3位、4位及び6位、3位、4位及び7位、3位、4位及び8位、3位、5位及び6位、3位、5位及び7位、3位、5位及び8位、3位、6位及び7位、3位、6位及び8位、4位、7位及び8位、4位、5位及び6位、4位、5位及び7位、4位、5位及び8位、4位、6位及び7位、4位、6位及び8位、4位、7位及び8位、5位、6位及び7位、5位、6位及び8位、5位、7位及び8位、並びに6位、7位及び8位に結合するトリ(トリフルオロメチル)-1-ナフチル基、3個のフッ素原子が2位、3位及び4位、2位、3位及び5位、2位、3位及び6位、2位、3位及び7位、2位、3位及び8位、2位、4位及び5位、2位、4位及び6位、2位、4位及び7位、2位、4位及び8位、2位、5位及び6位、2位、5位及び7位、2位、5位及び8位、2位、6位及び7位、2位、5位及び8位、3位、4位及び5位、3位、4位及び6位、3位、4位及び7位、3位、4位及び8位、3位、5位及び6位、3位、5位及び7位、3位、5位及び8位、3位、6位及び7位、3位、6位及び8位、4位、7位及び8位、4位、5位及び6位、4位、5位及び7位、4位、5位及び8位、4位、6位及び7位、4位、6位及び8位、4位、7位及び8位、5位、6位及び7位、5位、6位及び8位、5位、7位及び8位、並びに6位、7位及び8位に結合するトリフルオロ-1-ナフチル基、並びに2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-1-ナフチル基を挙げることができる。

【0059】

一般式(5)で示されるナフチル基の内、例えば、1個のトリフルオロメチル基が1位、3位、4位、5位、6位、7位又は8位に結合する(トリフルオロメチル)-2-ナフチル基、フッ素原子が1位、3位、4位、5位、6位、7位又は8位に結合するフルオロ-2-ナフチル基、2個のトリフルオロメチル基が1位及び3位、1位及び4位、1位及び5位、1位及び6位、1位及び7位、1位及び8位、3位及び4位、3位及び5位、3位及び6位、3位及び7位、3位及び8位、4位及び5位、4位及び6位、4位及び7位、4位及び8位、5位及び6位、5位及び7位、5位及び8位、6位及び7位、6位及び8位、又は7位及び8位に結合するビス(トリフルオロメチル)-2-ナフチル基、2個のフッ素

原子が1位及び3位、1位及び4位、1位及び5位、1位及び6位、1位及び7位、1位及び8位、3位及び4位、3位及び5位、3位及び6位、3位及び7位、3位及び8位、4位及び5位、4位及び6位、4位及び7位、4位及び8位、5位及び6位、5位及び7位、5位及び8位、6位及び7位、6位及び8位、又は7位及び8位に結合するジフルオロ-2-ナフチル基、3個のトリフルオロメチル基が1位、3位及び4位、1位、3位及び5位、1位、3位及び6位、1位、3位及び7位、1位、3位及び8位、1位、4位及び5位、1位、4位及び6位、1位、4位及び7位、1位、4位及び8位、1位、5位及び6位、1位、5位及び7位、1位、5位及び8位、1位、6位及び7位、1位、5位及び8位、3位、4位及び5位、3位、4位及び6位、3位、4位及び7位、3位、4位及び8位、3位、5位及び6位、3位、5位及び7位、3位、5位及び8位、3位、6位及び7位、3位、6位及び8位、4位、7位及び8位、4位、5位及び6位、4位、5位及び7位、4位、5位及び8位、4位、6位及び7位、4位、6位及び8位、4位、7位及び8位、5位、6位及び7位、5位、6位及び8位、5位、7位及び8位、並びに6位、7位及び8位に結合するトリ(トリフルオロメチル)-2-ナフチル基、3個のフッ素原子が1位、3位及び4位、1位、3位及び5位、1位、3位及び6位、1位、3位及び7位、1位、3位及び8位、1位、4位及び5位、1位、4位及び6位、1位、4位及び7位、1位、4位及び8位、1位、5位及び6位、1位、5位及び7位、1位、5位及び8位、1位、6位及び7位、1位、5位及び8位、3位、4位及び5位、3位、4位及び6位、3位、4位及び7位、3位、4位及び8位、3位、5位及び6位、3位、5位及び7位、3位、5位及び8位、3位、6位及び7位、3位、6位及び8位、4位、7位及び8位、4位、5位及び6位、4位、5位及び7位、4位、5位及び8位、4位、6位及び7位、4位、6位及び8位、4位、7位及び8位、5位、6位及び7位、5位、6位及び8位、5位、7位及び8位、並びに6位、7位及び8位に結合するトリフルオロ-2-ナフチル基、並びに1, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-2-ナフチル基を挙げることができる。

【0060】

一般式(1)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物は、 $-NR^1R^2$ が電

子供与性基であり、 $-Ar$ が電子吸引性基であるから、この Ar に隣接する $-CH-$ における H が δ^+ となり、この CH と隣接のベンゼン環における C との結合が二重結合性となることにより余剰超共役効果が奏され、その結果としてナイルレッド骨格における π 電子雲が広がるので、僅かのエネルギーにより赤色発光が容易になるものと推察される。この発明にかかる新規ナイルレッド系赤色発光化合物は、 R^1-N-R^2 という電子供与性基がナイルレッド骨格における π 電子雲に電子を供与し、芳香族系電子吸引性基である Ar により電子を吸引すると言う構造により特徴付けられる。このナイルレッド系赤色発光化合物は、安定したナイルレッド骨格構造を有するので、化学的に安定となり、過酷な使用条件下においても、劣化しないという特異性を発揮する。

【0061】

一般式(1)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物は、次のようにして製造することができる。

【0062】

すなわち、一般式(6)で示されるナイルレッド系化合物と一般式(7)で示される電子吸引性芳香族系アセトニトリルとを反応させる。

【0063】

前記ナイルレッド系化合物と前記電子吸引性芳香族系アセトニトリルとは、溶媒中で加熱することにより容易に反応する。該溶媒としては、無水酢酸、酢酸、炭素数が5以下である酸無水物、ベンゼン及びトルエン等の芳香族系溶剤、ジオキサン等を使用することができる。反応温度は、通常 $100\sim 250^{\circ}C$ 、好ましくは $100\sim 170^{\circ}C$ である。反応の終了後には、常法に従って精製操作及び分離操作をすることにより目的とするナイルレッド系赤色発光化合物を得ることができる。

【0064】

この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物は、単にナイルレッド系化合物と前記電子吸引性芳香族系アセトニトリルとを加熱するだけで容易に製造されることができる。このような簡便なナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法は、工業的な製造方法である。

【 0 0 6 5 】

この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物は、発光素子に使用される。この発光素子は、陽極と、ナイルレッド系赤色発光化合物含有の発光層と、この発光層の表面に形成された陰極とを有して成る構造を有する。この発光素子は、陽極及び陰極の間に、前記ナイルレッド系赤色発光化合物含有の発光層を有している限り様々のタイプの構造を採用することができる。この発光素子として、例えば、陽極と陰極との間に、電子を輸送する電子輸送性物質、ナイルレッド系赤色発光化合物、及びホールを輸送するホール輸送性物質を含有する発光層を有する一層型有機発光素子、陽極と陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、ナイルレッド系赤色発光化合物含有の電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてナイルレッド系赤色発光化合物及びホスト色素を含有する発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型発光素子）、陽極と陰極との間に、電子輸送性物質を含有する電子輸送層と、前記ナイルレッド系赤色発光化合物を含有するホール輸送性発光層とを積層して成る二層型有機発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、電子輸送層と、ゲスト色素としてナイルレッド系赤色発光化合物及びホスト色素とを含有する発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型有機発光素子）、陽極と陰極との間に、ホール輸送層、ナイルレッド系赤色発光化合物含有の発光層及び電子輸送層を積層して成る三層型有機発光素子を挙げることができる。上記各種の有機発光素子において、一層の発光層、並びに二層及び三層からなる積層体を有機層と称されることがある。

【 0 0 6 6 】

上記発光素子は通常基板上に形成されることができる。この基板としては、例えばガラス、プラスチック等の透明基板を挙げることができる。

【 0 0 6 7 】

前記陽極としては、仕事関数が大きくて透明であり、電圧を印加することにより前記膜にホールを注入することができる限り様々の素材を採用することができる。具体的には、陽極として、ITO、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdO 等、及びそれらの化合物等の無機透明導電材料、及びポリアニリン等の導電性高分

子材料等で形成することができる。

【0068】

この陽極の膜厚は、通常、100～200 μm であり、表面抵抗が10～20 Ω/\square である。

【0069】

この陽極は、前記基板上に、化学気相成長法、スプレーパイロリシス、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタ法、イオンビームスパッタ法、イオンプレーティング法、イオンアシスト蒸着法、その他の方法により形成されることができる。

【0070】

前記陰極は、仕事関数の小さな物質が採用され、例えば、MgAg、アルミニウム合金、金属カルシウム等の、金属単体又は金属の合金で形成されることができる。好適な陰極はアルミニウムと少量のリチウムとの合金電極である。この陰極は、例えば基板の上に形成された前記発光層を含む有機層の表面に、蒸着技術により、容易に形成することができる。

【0071】

前記電子輸送性物質としては、例えば、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(BND)、及び2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ピフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体、並びに2, 5-ビス(5'-tert-ブチル-2'-ベンゾキサゾリ)チオフェン等を挙げることができる。また、電子輸送性物質として、例えばキノリノールアルミ錯体(Alq3)、ベンゾキノリノールベリリウム錯体(Beq2)等の金属錯体系材料を好適に使用することもできる。

【0072】

前記ホール輸送物質としては、トリフェニルアミン系化合物例えばN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)、及び α -NPD等、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、複素環系化合物、 π 電子系スターバースト正孔輸送物質等を挙げることができる。

【0073】

この発光素子における有機層は、蒸着法、並びに塗布法例えばスピncキャスト法、コート法及びディップ法のいずれかにより形成されることができる。

【0074】

蒸着法及び塗布法のいずれを採用するにしても、電極と有機層との間に、バッファ層を介装するのが好ましい。

【0075】

前記陰極と前記有機層との間に形成される前記バッファ層を形成することのできる材料として、例えば、フッ化リチウム等のアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウム等の酸化物、4, 4'-ビスカルバゾールビフェニル (Cz-TPD) を挙げることができる。また、例えばITO等の陽極と有機層との間に形成されるバッファ層を形成する材料として、例えばm-MTDATA (4, 4', 4''-トリス (3-メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン)、フタロシアニン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体、無機酸化物例えば酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム、フッ化リチウムを挙げることができる。これらのバッファ層は、その材料を適切に選択することにより、発光素子の駆動電圧を低下させることができ、発光の量子効率を改善することができ、発光輝度の向上を達成することができる。

【0076】

蒸着法により形成することのできる好適な発光素子は、蒸着法により形成されたITO等の陽極の表面に、好適にはバッファ層を介して蒸着法により形成されたホール輸送層と、このホール輸送層の表面に、蒸着により形成されたところの、Alq₃、Bebq₂等のホスト色素とゲスト色素であるナイルレッド系赤色発光化合物とを含有する電子輸送性発光層と、この電子輸送性発光層の表面、好適にはバッファ層を介して蒸着法により形成された陰極とを積層して成る。

【0077】

この発光素子における電子輸送性発光層に含まれるナイルレッド系赤色発光化合物の含有量は、通常の場合、ホスト色素に対して0.001~50重量%、好ましくは0.01~10重量%である。ナイルレッド系赤色発光化合物の含有量

が前記範囲内にあると、特に赤色発光が鮮やかに起こる。

【0078】

この電子輸送性発光層の厚みは、通常、30～300nm、好ましくは50～200nmである。この電子輸送性発光層の厚みが前記範囲にあると低電圧で高輝度の発光が可能に成るという利点がある。

【0079】

塗布法により形成することのできる好適な発光素子は、基板の表面に蒸着法により形成されたITP等の陽極と、この陽極の表面に、ナイルレッド系赤色発光化合物と電子輸送性材料とホール輸送性高分子とを含有する溶液を塗布し、乾燥することにより形成されて成る有機層と、この有機層の表面に、好適にはバッファ層を介して蒸着により形成されて成る陰極とを積層して成る。

【0080】

有機層中に含まれるナイルレッド系赤色発光化合物の含有量は、通常の場合、0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。ナイルレッド系赤色発光化合物の含有量が前記範囲内にあると、特に赤色発光が鮮やかに起こる。

【0081】

ホール輸送性高分子としては、例えばポリビニルカルバゾール、ポリ(3-アルキレンチオフェン)が挙げられる。また、この有機層中には、増感剤としてルブレンが含有されているのが好ましく、特に、ルブレンとAlq3とが含有されているのが好ましい。

【0082】

この電子輸送性発光層の厚みは、通常、30～300nm、好ましくは50～200nmである。この電子輸送性発光層の厚みが前記範囲にあると低電圧で高輝度に成るという利点がある。

【0083】

この発明に係る発光素子は、例えば一般に直流駆動型の素子として使用することができ、また、パルス駆動型の素子及び交流駆動型の素子としても使用することができる。従来のナイルレッドはオレンジ色にしか発光しなかったが、この発明に係る発光素子は、ナイルレッド系赤色発光化合物を含有するので、深紅の赤

に近い赤色を高輝度で発光する。

【0084】

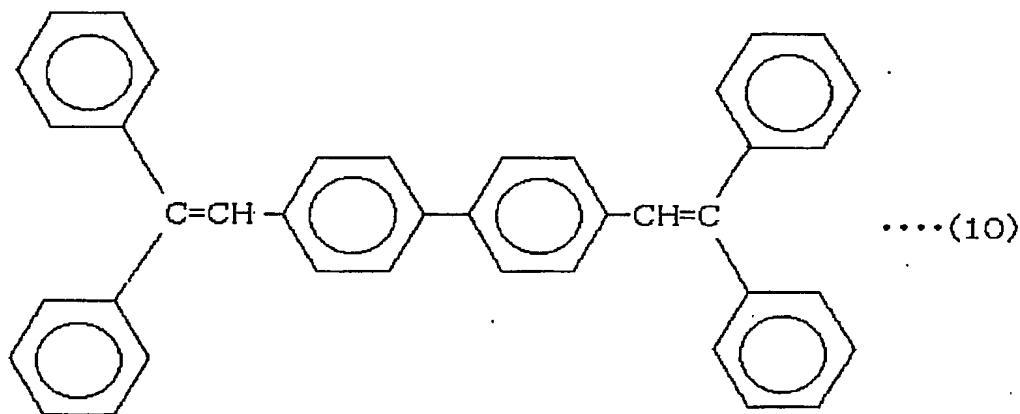
この発明に係る発光素子における発光層に発光物質として前記ナイルレッド系赤色発光化合物しか含まれていないのであれば、その発光層は赤色に発光する。この発光層に、ナイルレッド系赤色発光化合物と、青色発光化合物と、緑色発光化合物とが含まれていると、この発光層は白色に発光する。

【0085】

前記青色発光化合物としては、ジフェニルビニルピフェノール系青色発光化合物、スチルベン系青色発光化合物等を挙げることができる。好適なジフェニルビニルピフェノール系青色発光化合物としては、一般式(10)で示されるDPVB i等を挙げることができる。

【0086】

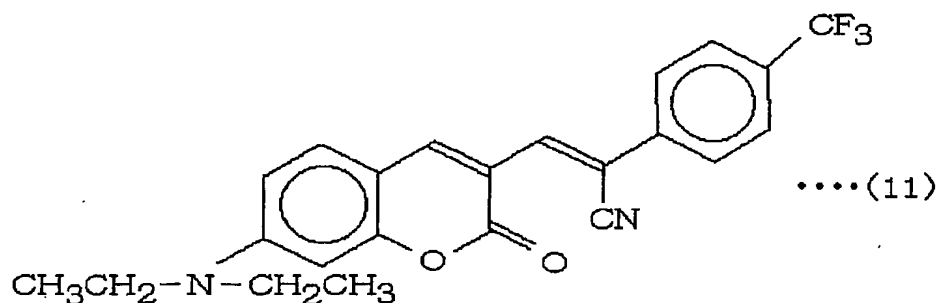
【化22】



前記緑色発光化合物としては、クマリン系緑色発光化合物、インドフェノール系緑色発光化合物及びインジゴ系緑色発光化合物を挙げることができ、一般式(11)で示されるクマリン系緑色発光化合物が好適である。

【0087】

【化 2 3】



この発明に係る発光素子を白色に発光させるには、発光層におけるナイルレッド系赤色発光化合物と青色発光化合物と緑色発光化合物との配合割合は、通常、重量比で、5～200：10～100：50～20000であり、好ましくは10～100：50～500：100～10000である。

【0088】

赤色に発光する素子及び白色に発光する発光素子は、蛍光灯等の照明装置、表示装置等に利用することができる。

【0089】

【実施例】

(実施例1)

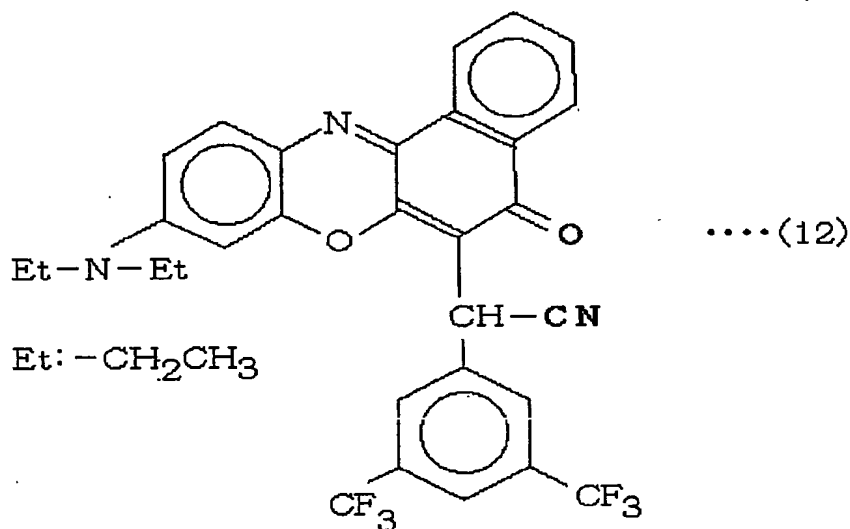
ナイルレッド系赤色発光化合物Aの合成

100mlのナスフラスコに、ナイルレッド0.50g (1.57mmol)、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルアセトニトリル0.40g (1.57mmol)、及び無水酢酸25mlを仕込んだ。ナスフラスコ内の溶液をシリコンオイルバスで135℃にまで加熱し、4時間反応させた。エバポレータを用いて無水酢酸を溜去し、クロロホルムに溶解させた。このクロロホルム溶液を5%水酸化ナトリウム水溶液及び水の順に洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて30分間静置し、脱水した。この溶液をエバポレータで濃縮し、得られた固体をシリカゲル、ベンゼンを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、青紫色固体30mgを得た。合成された化合物の収率は12%であり、融点は257～260℃であった。この化合物の $^1\text{H-NMR}$ 及びIRのスペクトルは図1及び図2に

示された通りである。これらの結果から、得られた化合物は、式(12)で示される化合物であると同定された。

【0090】

【化24】



(実施例2)

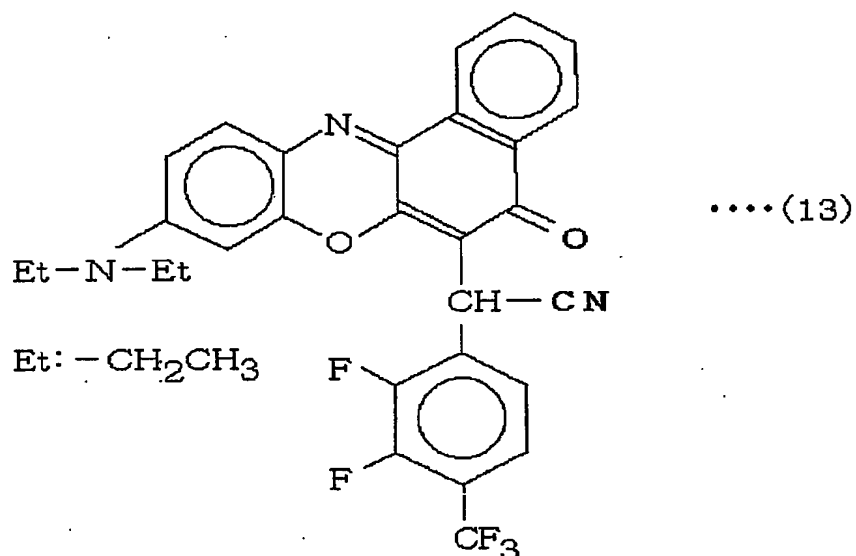
ナイルレッド系赤色発光化合物Bの合成

100mlのナスフラスコに、ナイルレッド0.50g(1.57mmol)、2,3-ジフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニルアセトニトリル0.35g(1.57mmol)、及び無水酢酸25mlを仕込んだ。ナスフラスコ内の溶液をシリコンオイルバスで135℃にまで加熱し、3時間反応させた。エバポレータを用いて無水酢酸を溜去し、クロロホルムに溶解させた。このクロロホルム溶液を5%水酸化ナトリウム水溶液及び水の順に洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて30分間静置し、脱水した。この溶液をエバポレータで濃縮し、得られた固体をシリカゲル、ベンゼンを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、青紫色固体10mgを得た。合成された化合物の収率は6.4%であり、融点は172~174℃であった。この化合物のIRのスペクトルは図3に示された通りである。これらの結果から、得られた化合物は、式(13)で示される化合物

であると同定された。

【0091】

【化25】



(実施例3)

5 ml のメスフラスコに、ポリビニルカルバゾール（以下においてPVKと称する。関東化学（株）製）70 mg、2,5-ビス（1-ナフチル）-1,3,4-オキサジアゾール（以下においてBNDと称する。合成品）29 mg、及びナイルレッド系赤色発光化合物A 1 mgを秤量し、ジクロロエタンを加えて5 ml になるようにナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を調製した。このナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液は、超音波洗浄器（（株）エスエヌディ製、US-2）で超音波を20分間照射することにより、十分に均一なものにされた。ITO基板（50×50 mm、三容真空工業（株）製）をアセトンで10分間超音波洗浄した後に2-プロパノールで10分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後に、UV照射装置（（株）エム・ディ・エキシマ製、波長172 nm）で30秒間UVを照射して洗浄した。スピンコータ（ミカサ（株）製、1H-D7）を用いて洗浄乾燥の終了したITO基板に、調製しておいた前記ナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を滴下し、回転数1,500 rpm、

回転時間 3 秒にてスピンコートして製膜した。製膜した基板を、50℃の恒温槽中で 30 分乾燥させた後に、真空蒸着装置（大亜真空技研（株）製、VDS-M 2-46 型）でアルミ合金（Al : Li = 99 : 1 重量比、（株）高純度化学研究所製）電極を、 4×10^{-6} Torr で約 1,500 Å の厚みに蒸着し、EL 素子を製作した。

【0092】

この EL 素子は、（株）トプコン製の Fast BM-7 で徐々に電圧を上げながら輝度及び色度を測定した。結果を表 2 に示した。

【0093】

（実施例 4）

5 ml のメスフラスコに、PVK 68 mg、2-（4-tert-ブチルフェニル-5-（4-ピフェニリル）-1,3,4-オキサジアゾール（以下において PBD と称する。））31.2 mg、及びナイルレッド系赤色発光化合物 A 0.8 mg を秤量し、ジクロロエタンを加えて 5 ml になるようにナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を調製した。このナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液につき前記実施例 3 と同様にして EL 素子を作成し、前記実施例 3 におけるのと同様にして輝度及び色度を測定した。結果を表 2 に示した。

【0094】

（実施例 5）

5 ml のメスフラスコに、PVK 63.7 mg、2,5-ビス（5'-Tert-ブチル-2'-ベンゾキサゾリル）チオフェン（以下において BBO-T と称する。）35.5 mg、及びナイルレッド系赤色発光化合物 A 0.8 mg を秤量し、ジクロロエタンを加えて 5 ml になるようにナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を調製した。このナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を用いて前記実施例 3 と同様にして EL 素子を作成し、前記実施例 3 におけるのと同様にして輝度及び色度を測定した。結果を表 2 に示した。

【0095】

（実施例 6）

5 ml のメスフラスコに、PVK 64.0 mg、BBO-T 35.6 mg、及

びナイルレッド系赤色発光化合物 A 0.4 mg を秤量し、ジクロロエタンを加えて 5 ml になるようにナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を調製した。このナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液につき前記実施例 3 と同様にして E L 素子を作成し、前記実施例 3 におけるのと同様にして輝度及び色度を測定した。結果を表 2 に示した。

【0096】

(比較例 1)

5 ml のメスフラスコに、P V K 68.2 mg、P B D 31.3 mg、及びナイルレッド 0.5 mg を秤量し、ジクロロエタンを加えて 5 ml になるようにナイルレッド含有溶液を調製した。このナイルレッド含有溶液につき前記実施例 3 と同様にして E L 素子を作成し、前記実施例 3 におけるのと同様にして輝度及び色度を測定した。結果を表 2 に示した。

【0097】

【表 2】

配合量 mg		実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1
P V K		70.0	68.0	63.7	64.0	68.2
B N D		29.0				
P B D			31.2			31.3
B B O T				35.5	35.6	
色素 A		1.0	0.8	0.8	0.4	
ナイルレッド						0.5
最高輝度 cd/m ²		2454.4	2215.0	2629.2	3475.6	2137.0
色度	X	0.6417	0.6307	0.6330	0.6278	0.5402
	Y	0.3477	0.3535	0.3610	0.3648	0.4324

【0098】

(実施例 7)

5 ml のメスフラスコに、ポリビニルカルバゾール（以下において P V K と称する。関東化学（株）製）70.1 mg、2, 5-ビス（1-ナフチル）-1,

3, 4-オキサジアゾール（以下においてBNDと称する。合成品）29.3 mg、及びナイルレッド系赤色発光化合物A 0.61 mgを秤量し、ジクロロエタンを加えて5 mlになるようにナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を調製した。このナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液は、超音波洗浄器（（株）エスエヌディ製、US-2）で超音波を20分間照射することにより、十分に均一なものにされた。ITO基板（50×50 mm、三容真空工業（株）製）をアセトンで10分間かけて超音波洗浄した後に2-プロパノールで10分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後に、UV照射装置（（株）エム・ディ・エキシマ製、波長172 nm）で30秒間UVを照射して洗浄した。スピコート（ミカサ（株）製、1H-D7）を用いて洗浄乾燥の終了したITO基板に、調製しておいた前記ナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を滴下し、回転数1,500 rpm、回転時間3秒にてスピコートして製膜した。製膜した基板を、50℃の恒温槽中で30分乾燥させた後に、真空蒸着装置（大亜真空技研（株）製、VDS-M2-46型）でアルミ合金（Al:Li=99:1重量比、（株）高純度化学研究所製）電極を、 1×10^{-6} Torrで約1,500 Åの厚みに蒸着し、EL素子を製作した。

【0099】

このEL素子につき、（株）トプコン製のFast BM-7で徐々に電圧を上げながら最高輝度及び色度を測定した。結果を表3に示した。

【0100】

（実施例8）

5 mlのメスフラスコに、PVK 70.1 mg、BND 29.3 mg、ナイルレッド系赤色発光化合物A 0.61 mgを入れ、更にジクロロエタンを加えて全量が5 mlになるようにナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を調製する代わりに、5 mlのメスフラスコに、PVK 69.9 mg、BND 29.1 mg、ルブレノ 0.4 mg及びナイルレッド系赤色発光化合物A 0.6 mgを入れ、更にジクロロエタンを加えて全量が5 mlになるようにナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を調製したことの外は、前記実施例7と同様にしてEL素子を製作した。

【 0 1 0 1 】

前記実施例 7 と同様にして最高輝度及び色度を測定した。結果を表 3 に示した。

【 0 1 0 2 】

(実施例 9)

ナイルレッド系赤色発光化合物 A の代わりにナイルレッド系赤色発光化合物 B を使用した外は前記実施例 7 と同様にして E L 素子を製作した。この E L 素子につき、前記実施例 7 と同様にして輝度及び色度を測定した。その結果を表 3 に示した。

【 0 1 0 3 】

(実施例 1 0)

ナイルレッド系赤色発光化合物 C の合成

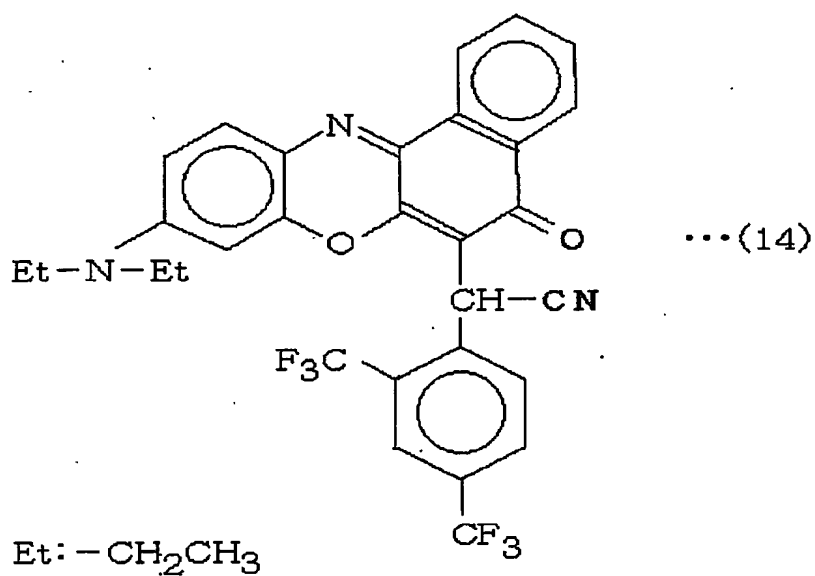
3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニルアセトニトリル 1. 5 7 m m o 1 の代わりに 2, 4 - ビス (トリフルオロメチル) フェニルアセトニトリル 1. 5 7 m m o 1 を使用することの外は前記実施例 1 と同様にして式 (1 4) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物 C を合成した。

【 0 1 0 4 】

このナイルレッド系赤色発光化合物 C の $^1\text{H-NMR}$ を図 6 に示した。

【 0 1 0 5 】

【化 26】



ナイルレッド系赤色発光化合物Aの代わりにナイルレッド系赤色発光化合物Cを使用した外は前記実施例7と同様にしてEL素子を製作した。このEL素子につき、前記実施例7と同様にして輝度及び色度を測定した。その結果を表3に示した。

【0106】

【表 3】

		実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
重 量 / mg	PVK	70.1	69.9	70.1	70.1
	BND	29.3	29.1	29.3	29.3
	ルブレン		0.4		
	ナイルレッド系赤色発光化合物 A	0.6	0.6		
	ナイルレッド系赤色発光化合物 B			0.6	
	ナイルレッド系赤色発光化合物 C				0.6
最高輝度 cd/m^2		3006.0	2015.0	1349.0	2985.0
色 度	X	0.6248	0.6694	0.6294	0.6218
	Y	0.3453	0.3152	0.3458	0.3636

【0107】

(実施例 11)

前記実施例 7 と同様にして洗浄した ITO 基板を真空蒸着器にセットし、 1×10^{-6} torr 以下の減圧下に N、N'-ジフェニル-N,N'-ジ(m-トリル)ーベンジジン (TPD) を 60 nm の厚みに蒸着し、次いでトリス(8-キノリナート)アルミニウム (Alq3) と 1.7 重量% になるように秤量されたナイルレッド系赤色発光化合物 A とを混合した混合物を前記 TPD 蒸着膜の表面に厚み 31 nm になるように蒸着し、最後に、アルミ電極を 150 nm の厚みに成るように蒸着することにより、EL 素子を製作した。

【0108】

この EL 素子につき、前記実施例 7 と同様にしてその最高輝度及び色度を測定した。結果を表 4 に示した。

【0109】

(実施例 12)

TPD の膜厚を 70 nm にし、Alq3 にナイルレッド系赤色発光化合物 A を 1.5 重量% の割合に成るように混合して得られた混合物を 23 nm の厚みに成るように蒸着した外は前記実施例 11 と同様に実施して EL 素子を製作した。

【0110】

結果を表4に示した。

【0111】

【表4】

		実施例11	実施例12
膜厚 nm	TPD	60	70
	Alq3 + ナイルレッド系赤色発光化合物A	31	23
配合 比	Alq3	98.5	99.4
	ナイルレッド系赤色発光化合物A	1.5	0.6
最高輝度 cd/m^2		623.0	4427.0
色度	X	0.6536	0.6155
	Y	0.3184	0.3459

【0112】

(実施例13)

5mlのメスフラスコに、ポリ(N-ビニルカルバゾール) (以下、PVKと称する。関東化学(株)製) 70.0mg、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール (以下、BNDと称する。ランカスター製) 14.85mg、ナイルレッド系赤色発光化合物A 0.05mg、前記式(9)で示される構造式を有する緑色発光色素(色素B) 0.10mg、前記式(8)で示される構造を有する青色発光色素(DPVBi) 15.0mgを量り取り、ジクロロエタンを加えて5mlになるように溶液を調製した。溶液は、超音波を(株)エスエヌディ製の超音波洗浄器US-2で20分間掛けて、十分に溶解した。

【0113】

ITO基板を、アセトンで10分間超音波洗浄した後、IPAで10分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。乾燥後に、5分間かけてセン特殊光源(株)製のフォト・サフェイス・プロセッサ-PL16-110でUV洗浄を行った。洗浄乾燥の終わったITO基板を、ミカサ(株)製のスピコーター1H-D7にセットし、調製しておいた溶液を滴下して製膜した。製膜の終わった基

板は、50℃の恒温層中で30分乾燥させた後、大亜真空技研（株）製の高真空蒸着装置VDS-M2-46型でアルミ電極（Al：Li=99：1wt%（株）高純度化学研究所製）を、 10^{-6} Torr以下で約150nm蒸着し、EL素子を製作した。

【0114】

製作したEL素子は、（株）トプコン製Fast BM-7で光学特性を測定した。結果を表4に示した。表4に示されるように、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物と緑色発光色素と青色発光色素とを組み合わせると白色を発光させることのできるEL素子を完成することができた。

【0115】

（実施例14）

5mlのメスフラスコに、PVK 70.1mg、BND 14.85mg、前記ナイルレッド系赤色発光化合物A 0.04mg、前記実施例13で使用されたのと同じ種類の緑色発光色素0.10mg、及び前記実施例13で使用されたのと同じ種類の青色発光色素15.0mgを量り取り、ジクロロエタンを加えて5mlになるように溶液を調製した。以下実施例13と同様にしてEL素子を製作し、光学特性を測定した。結果を表5に示した。表5に示されるように、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物と緑色発光色素と青色発光色素とを組み合わせると白色を発光させることのできるEL素子を完成することができた。

【0116】

（実施例15）

5mlのメスフラスコに、PVK 70.0mg、BND 20.0mg、ナイルレッド系赤色発光化合物A 0.02mg、前記実施例13で使用されたのと同じ種類の緑色発光色素0.03mg、及び前記実施例13で使用されたのと同じ種類の青色発光色素9.95mgを量り取り、ジクロロエタンを加えて5mlになるように溶液を調製した。以下実施例1と同様にして素子を製作し、光学特性を測定した。結果を表5に示した。表5に示されるように、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物と緑色発光色素と青色発光色素とを組み合わせると白色を発光させることのできるEL素子を完成することができた。

【0117】

【表5】

	実施例 13	実施例 14	実施例 15
PVK	70.0	70.1	70.0
BND	14.85	14.85	20.0
色素A	0.05	0.04	0.02
色素B	0.10	0.10	0.03
DPVB i	15.0	15.0	9.95
最高輝度 cd/m ²	4867.0	3631.0	2819.0
色度 x	0.3788	0.3616	0.3101
y	0.3547	0.3399	0.3035

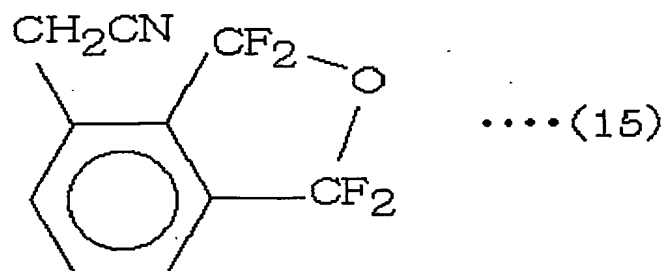
【0118】

(実施例 16)

100mlのナスフラスコに、ナイルレッド 0.92g (2.89mmol)、式(15)で示されるフッ素系フェニルアセトニトリル(1) 1.0g (4.33mmol)、及び無水酢酸 50mlを入れた。この溶液をシリコンオイルバスで135℃まで加熱し、1時間反応させた。エバポレーターを用いて無水酢酸を留去し、残渣をクロロホルムに溶解した。このクロロホルム溶液を5%水酸化ナトリウム水溶液、及び水の順で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて30分間静置し、脱水した。この溶液をエバポレーターで濃縮し、得られた固体をシリカゲル、ベンゼンを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、青紫色固体40mgを得た。この青紫色固体の融点は235～240℃であった。この青紫色固体のNMRは図4に示した。これらの結果から、この青紫色固体を式(16)で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物Dであると同定した。

【0119】

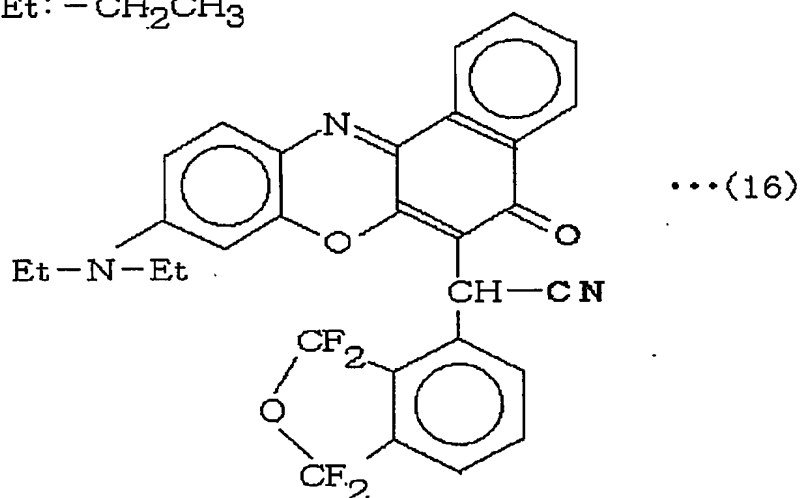
【化 27】



【0120】

【化 28】

Et: -CH₂CH₃



【0121】

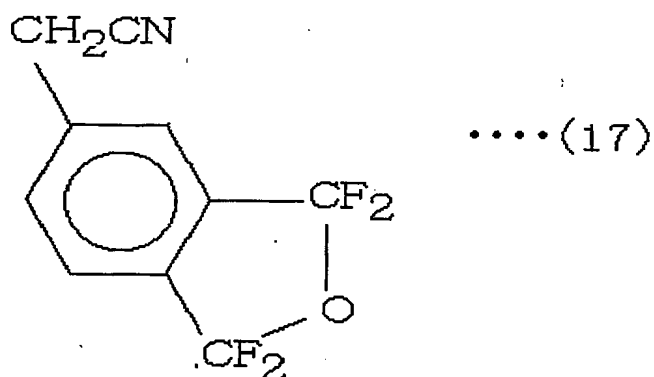
(実施例 17)

100 ml のナスフラスコに、ナイルレッド 0.92 g (2.89 mmol)、式 (17) で示されるフッ素系フェニルアセトニトリル (2) 1.0 g (4.33 mmol)、及び無水酢酸 50 ml を入れた。この溶液をシリコンオイ

ルバスで135℃まで加熱し、1.5時間反応させた。エバポレーターを用いて無水酢酸を留去し、残渣をクロロホルムに溶解した。この溶液を5%水酸化ナトリウム水溶液、及び水の順で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて30分間静置し、脱水した。この溶液をエバポレーターで濃縮し、得られた固体をシリカゲル、ベンゼンを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、青紫色固体50mgを得た。この青紫色固体の融点は、250～252℃であった。この青紫色固体のNMRを図5に示した。これらの結果からこの青紫色固体は式(18)で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物Eであると同定した。

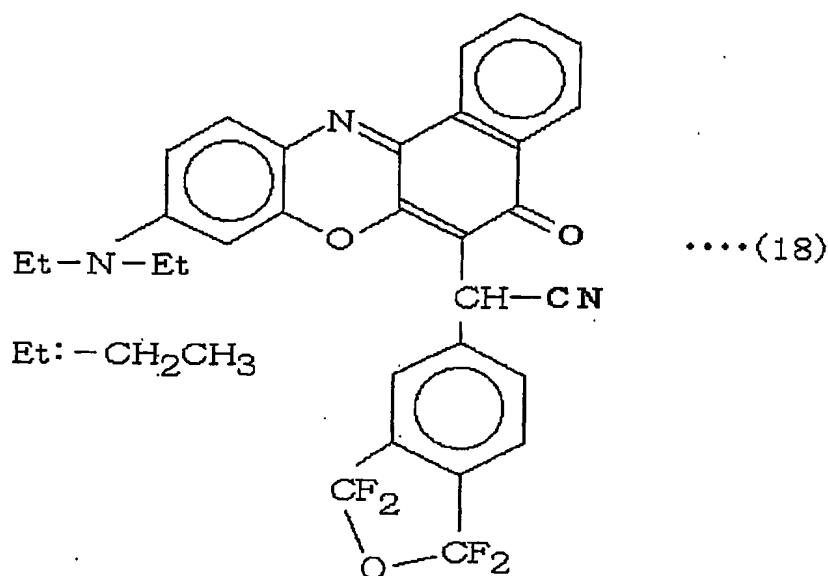
【0122】

【化29】



【0123】

【化 30】



5 ml のメスフラスコに、ポリビニルカルバゾール（以下において PVK と称する。関東化学（株）製）70.0 mg、BND 29.7 mg、及び前記式（16）で示されるナイルレッド系赤色発光化合物 D 0.3 mg を秤量し、ジクロロエタンを加えて 5 ml になるようにナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を調製した。このナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を用いて、前記実施例 7 におけるのと同様にして、EL 素子を製作した。

【0124】

この EL 素子につき、（株）トプコン製の Fast BM-7 で徐々に電圧を上げながら最高輝度及び色度を測定した。電圧 17 V 及び電流 9.07 mA で輝度が 1575 Cd/m^2 及び CIE 色度で X 座標が 0.6552、電圧 18 V 及び電流 11.84 mA で輝度が 1815 Cd/m^2 及び CIE 色度で X 座標が 0.6563、電圧 19 V 及び電流 13.98 mA で輝度が 1702 Cd/m^2 及び CIE 色度で X 座標が 0.6559、電圧 20 V 及び電流 16.84 mA で輝度が 1505 Cd/m^2 及び CIE 色度で X 座標が 0.6517 であった。

【0125】

前記実施例 7 と同様にして洗浄した ITO 基板を真空蒸着器にセットし、1×

10^{-6} torr 以下の減圧下にN、N'-ジフェニル-N,N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)を60nmの厚みに蒸着し、次いでトリス(8-キノリナート)アルミニウム(Alq3)と2重量%になるように秤量されたところの、式(18)で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物Eとを混合した混合物を前記TPD蒸着膜の表面に厚み31nmになるように蒸着し、最後に、アルミ電極を150nmの厚みに成るように蒸着することにより、EL素子を製作した。

【0126】

このEL素子につき、前記実施例7と同様にしてその輝度及び色度を測定した。電圧27V及び電流15.37mAで輝度が3660Cd/m²及びCIE色度でX座標が0.6266であった。

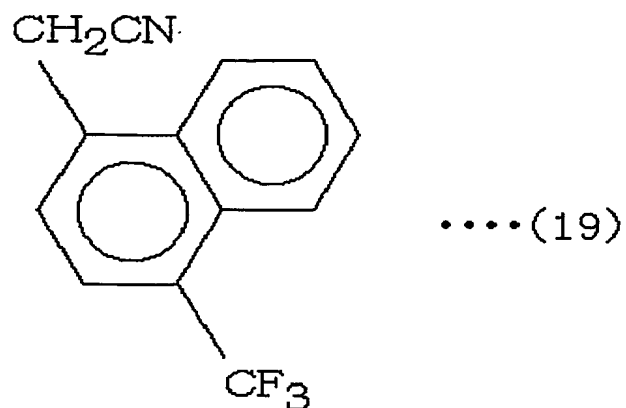
【0127】

(実施例18)

100mlのナスフラスコに、ナイルレッド 0.92g (2.89mmol)、式(19)で示されるフッ素系フェニルアセトニトリル(3) 1.0g (4.33mmol) 及び無水酢酸 60mlを入れた。この溶液をシリコンオイルバスで135℃まで加熱し、3.5時間反応させた。エバポレーターを用いて無水酢酸を留去し、残渣をクロロホルムに溶解した。この溶液を5%水酸化ナトリウム水溶液及び水の順で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて30分間静置し、脱水した。この溶液をエバポレーターを用いて濃縮し、得られた固体をシリカゲル、ベンゼンを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、青紫色固体10mgを得た。この青紫色固体のNMRを図7に示した。これらの結果から、この青紫色固体を式(20)で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物Fであると同定した。

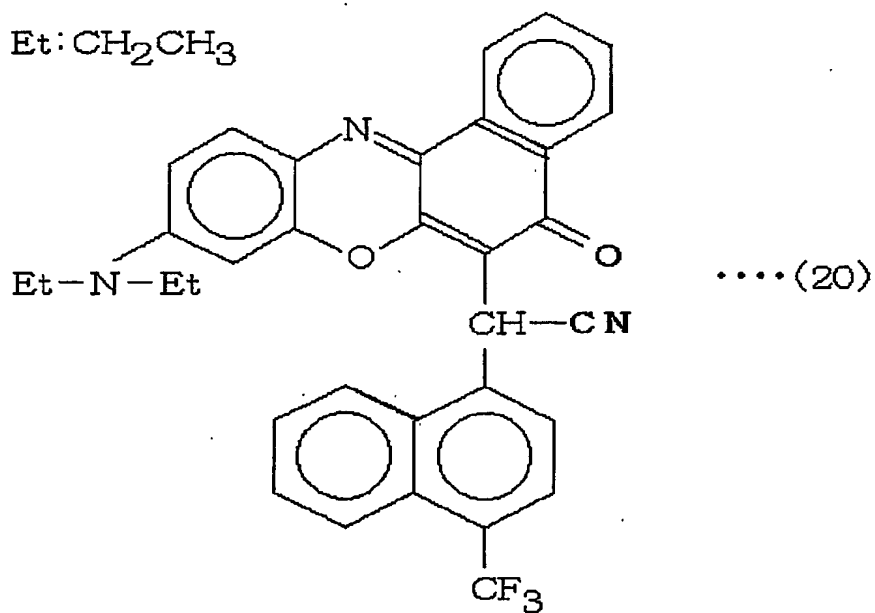
【0128】

【化 3 1】



【0129】

【化 3 2】



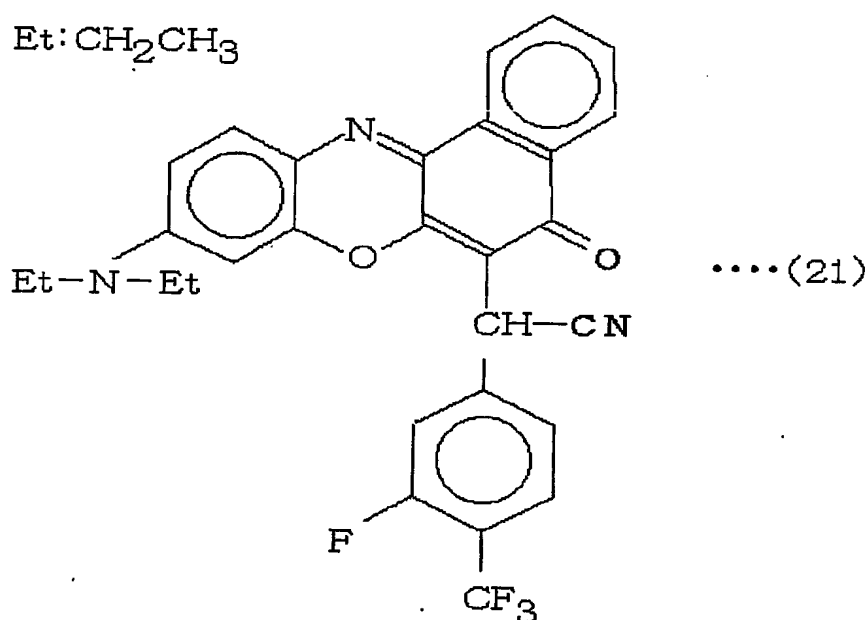
(実施例 19)

100 ml のナスフラスコに、ナイルレッド 1.04 g (3.28 mmol)、3-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニルアセトニトリル 1.0 g (4.92 mmol) 及び無水酢酸 50 ml を入れた。この溶液をシリコ

ンオイルバスで135℃まで加熱し、2.5時間反応させた。エバポレーターで無水酢酸を留去し、残渣をクロロホルムに溶解した。この溶液を5%水酸化ナトリウム水溶液及び水の順で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて30分間静置し、脱水した。この溶液をエバポレーターで濃縮し、得られた固体をシリカゲル、ベンゼンを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、青紫色固体40mgを得た。青紫色固体の融点は215～220℃であった。青紫色固体のNMRを図8に示した。これらの結果から、この青紫色固体は、式(21)で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物Gであると同定された。

【0130】

【化33】



5mlのメスフラスコに、ポリビニルカルバゾール（以下においてPVKと称する。関東化学（株）製）70.0mg、BND 29.8mg、及び前記式(20)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物G 0.2mgを秤量し、ジクロロエタンを加えて5mlになるようにナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を調製した。このナイルレッド系赤色発光化合物含有溶液を用いて、前記実施例7におけるのと同様にして、EL素子を製作した。

【0131】

このEL素子につき、(株)トプコン製のFast BM-7で徐々に電圧を上げながら最高輝度及び色度を測定した。電圧16V及び電流6.16mAで輝度が 1087Cd/m^2 及びCIE色度でX座標が0.6776、電圧17V及び電流9.32mAで輝度が 1444Cd/m^2 及びCIE色度でX座標が0.6780、電圧18V及び電流12.71mAで輝度が 1622Cd/m^2 及びCIE色度でX座標が0.6787、電圧19V及び電流15.73mAで輝度が 1455Cd/m^2 及びCIE色度でX座標が0.6790、電圧20V及び電流18.28mAで輝度が 1120Cd/m^2 及びCIE色度でX座標が0.6710であった。

【0132】

前記実施例7と同様にして洗浄したITO基板を真空蒸着器にセットし、 $1 \times 10^{-6}\text{torr}$ 以下の減圧下にN、N'-ジフェニル-N,N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)を60nmの厚みに蒸着し、次いでトリス(8-キノリナート)アルミニウム(Alq3)と1.7重量%になるように秤量されたところの、式(20)で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物Gとを混合した混合物を前記TPD蒸着膜の表面に厚み31nmになるように蒸着し、最後に、アルミ電極を150nmの厚みに成るように蒸着することにより、EL素子を製作した。

【0133】

このEL素子につき、前記実施例7と同様にしてその輝度及び色度を測定した。電圧27V及び電流18.53mAで輝度が 6043Cd/m^2 及びCIE色度でX座標が0.6326であった。

【0134】

(実施例20)

<6-アミノ-3-(ジイソプロピルアミノ)フェノールの合成>

500mlの3つ口フラスコに、塩化スズ二水和物 26g (115mmol) 及び濃塩酸 28mlを入れ、加熱して沸騰させた。ここに5-(ジイソプロピルアミノ)-2-ニトロフェノール 5.5g (23.1mmol)の酢酸溶液 60mlを滴下し、滴下終了後に、還流温度で1時間反応させた。室温まで冷却

し、水及び酢酸を完全に留去した。残渣を水 200 ml に溶解し、5%水酸化ナトリウム水溶液で pH 3~4 にし、析出した固体を濾別した。濾液を濃縮して析出した固体をエーテル洗浄、真空乾燥して肌色固体 16.9 g (塩を含有している) を得た。この肌色固体の NMR チャートを図 9 に示した。この肌色固体を、6-アミノ-3-(ジイソプロピルアミノ)フェノールと同定した。

【0135】

<ナイルレッド誘導体の合成>

500 ml のナスフラスコに前記 6-アミノ-3-(ジイソプロピルアミノ)フェノール 16.9 g、2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン 4.0 g (23.1 mmol)、エタノール 150 ml、及び沸騰石を入れて、還流下で 21 時間反応させた。反応液をエバポレーターで濃縮し、10%水酸化ナトリウム水溶液 200 ml でアルカリ性にし、クロロホルムで抽出し、水洗した。無水硫酸ナトリウムで脱水後、クロロホルムを留去し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、目的のナイルレッド誘導体 0.50 g を得た。このナイルレッド誘導体の NMR チャートを図 10 に示した。

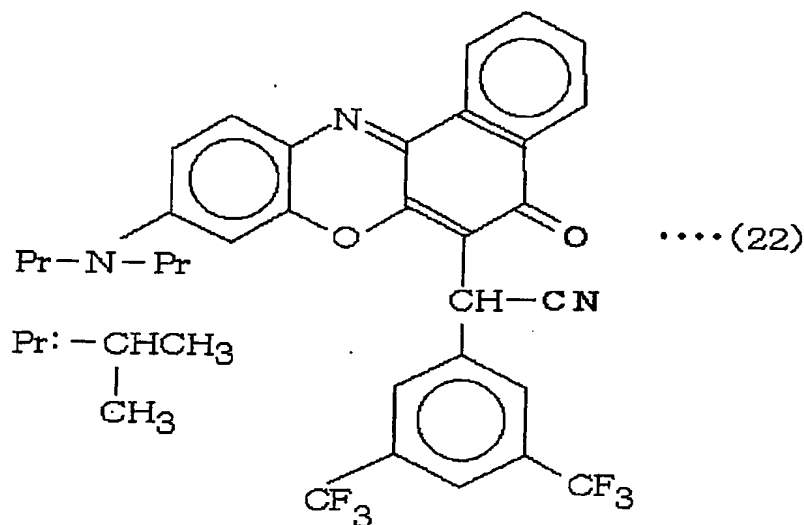
【0136】

<ナイルレッド系赤色化合物の合成>

100 ml ナスフラスコに、前記ナイルレッド誘導体 0.46 g (1.33 mmol)、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルアセトニトリル 0.50 g (1.99 mmol)、及び無水酢酸 50 ml を入れ、この溶液をシリコンオイルバスで 135℃まで加熱し、2 時間反応させた。エバポレーターを用いて無水酢酸を留去し、残渣をクロロホルムに溶解した。この溶液を 5%水酸化ナトリウム水溶液及び水の順で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて 30 分間静置し、脱水した。この溶液をエバポレーターで濃縮し、得られた固体をシリカゲル、ベンゼンを用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、青紫色固体 14 mg を得た。この青紫色固体の融点は 183~185℃であった。この青紫色固体の NMR を図 11 に示した。これらの結果から、この青紫色固体は式 (22) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物であると、同定された。

【0137】

【化 34】



【0138】

【発明の効果】

この発明によると、従来得ることのできなかった、より深紅に近いピーク波長を有する赤色の発光が高輝度で可能な、新規物質であるところの、熱及び光に安定なニルレッド系赤色発光化合物を提供することができる。

【0139】

この発明によると、白色に発光可能な素子を製造することのできる新規なニルレッド系赤色発光化合物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、実施例 1 におけるニルレッド系赤色発光化合物 A の ¹H-NMR チャートである。

【図 2】

図 2 は、実施例 1 におけるニルレッド系赤色発光化合物 A の IR チャートである。

【図 3】

図 3 は、実施例 1 におけるニルレッド系赤色発光化合物 A の IR チャートで

ある。

【図 4】

図 4 は、実施例 16 におけるナイルレッド系赤色発光化合物の NMR チャートである。

【図 5】

図 5 は、実施例 17 におけるナイルレッド系赤色発光化合物の NMR チャートである。

【図 6】

図 6 は、実施例 10 におけるナイルレッド系赤色発光化合物の NMR チャートである。

【図 7】

図 7 は、実施例 18 におけるナイルレッド系赤色発光化合物の NMR チャートである。

【図 8】

図 8 は、実施例 19 におけるナイルレッド系赤色発光化合物の NMR チャートである。

【図 9】

図 9 は、実施例 20 における 6-アミノ-3-(ジイソプロピルアミノ)-2-ニトロフェノールの NMR チャートである。

【図 10】

図 10 は、実施例 20 におけるナイルレッド系誘導体の NMR チャートである。

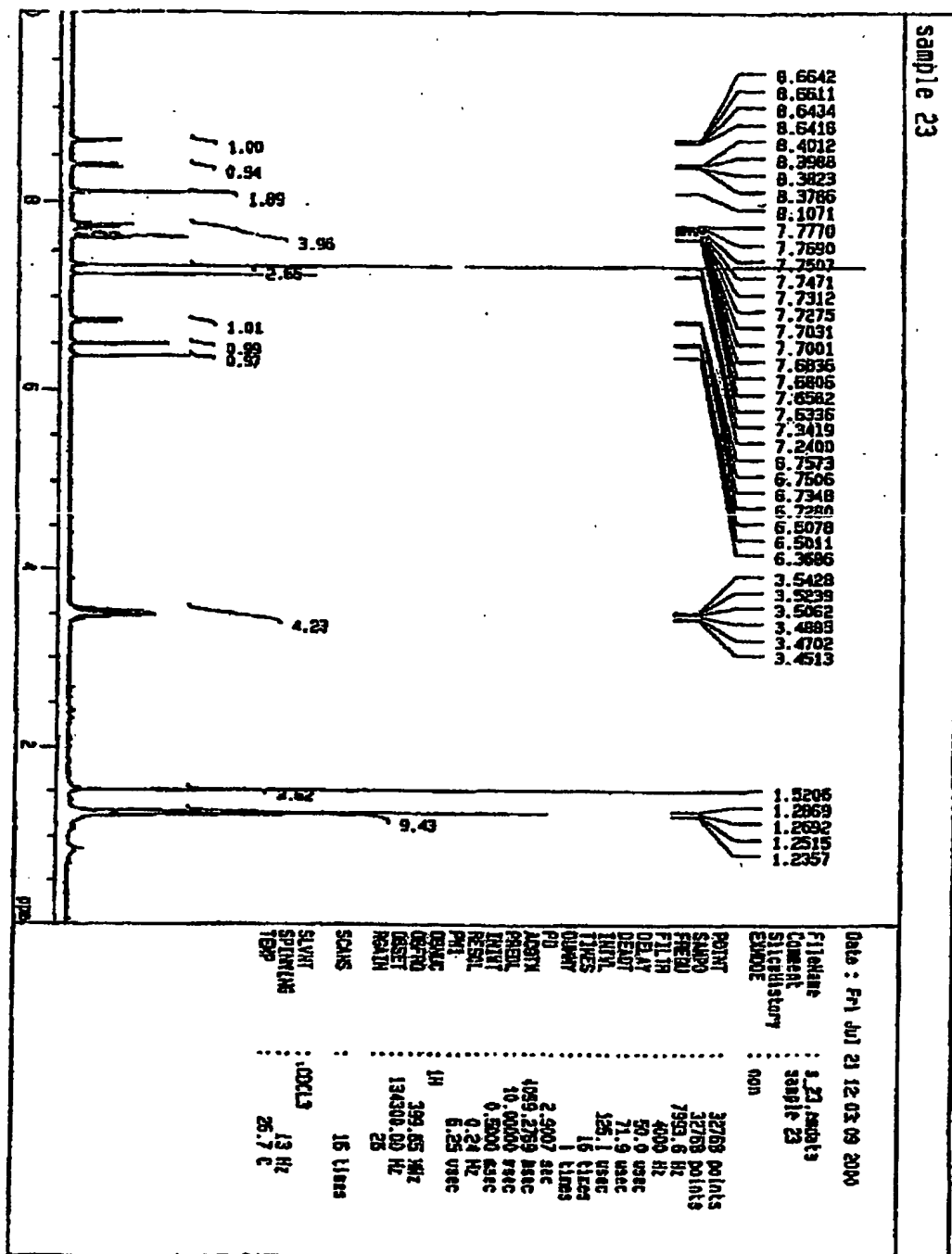
【図 11】

図 11 は、実施例 20 におけるナイルレッド系赤色発光化合物の NMR チャートである。

【書類名】

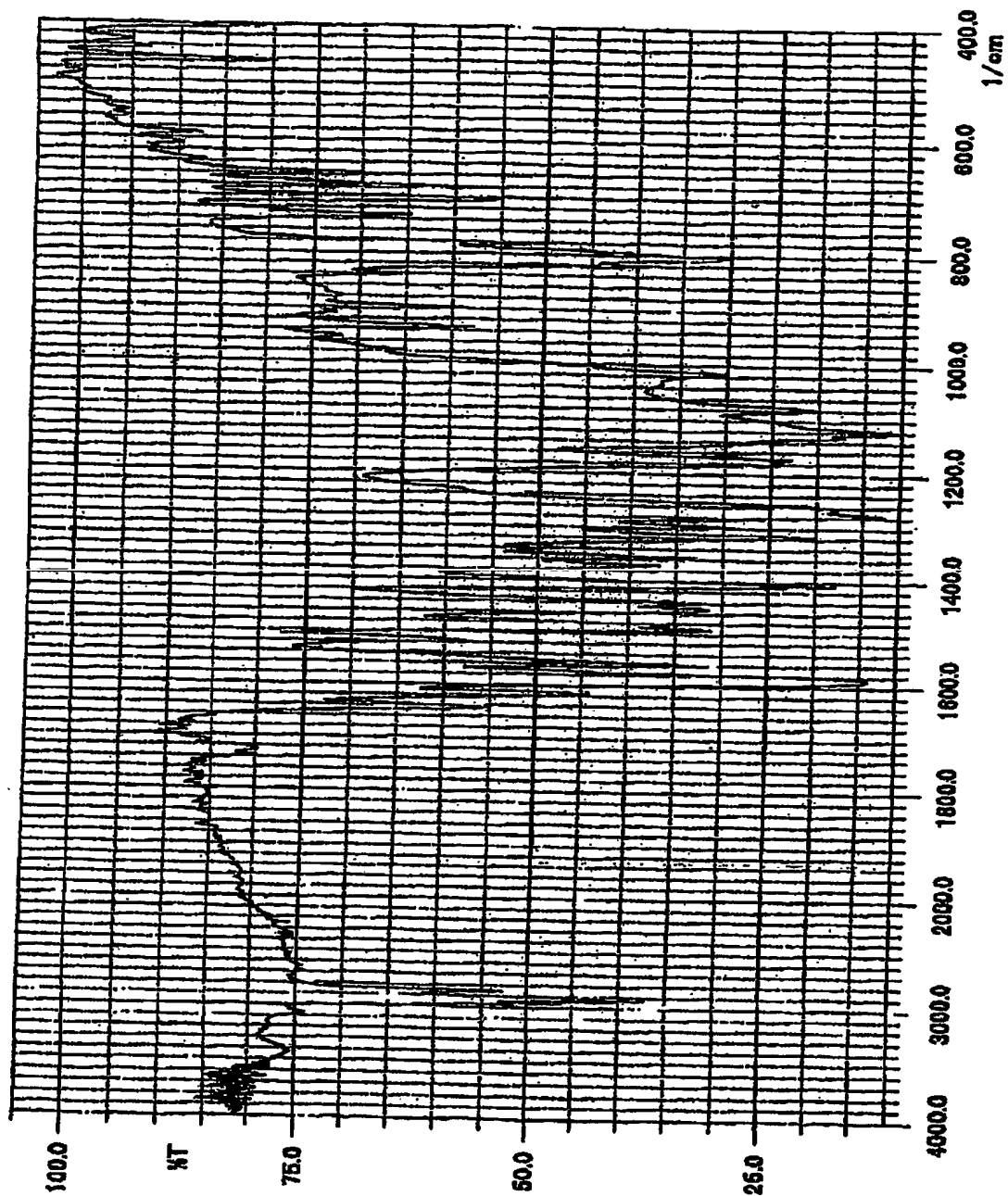
図面

【図1】



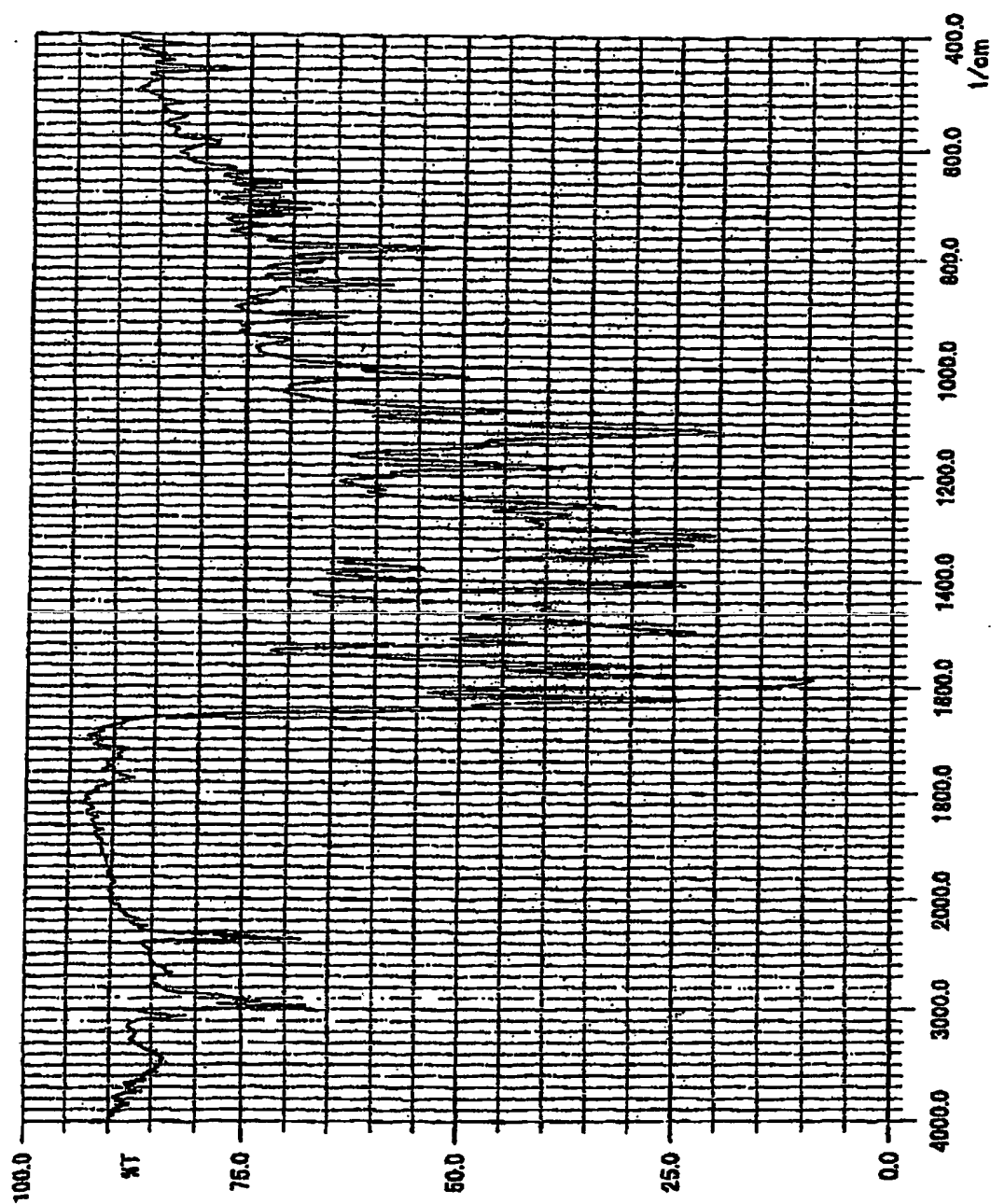
BEST AVAILABLE COPY

【図 2】



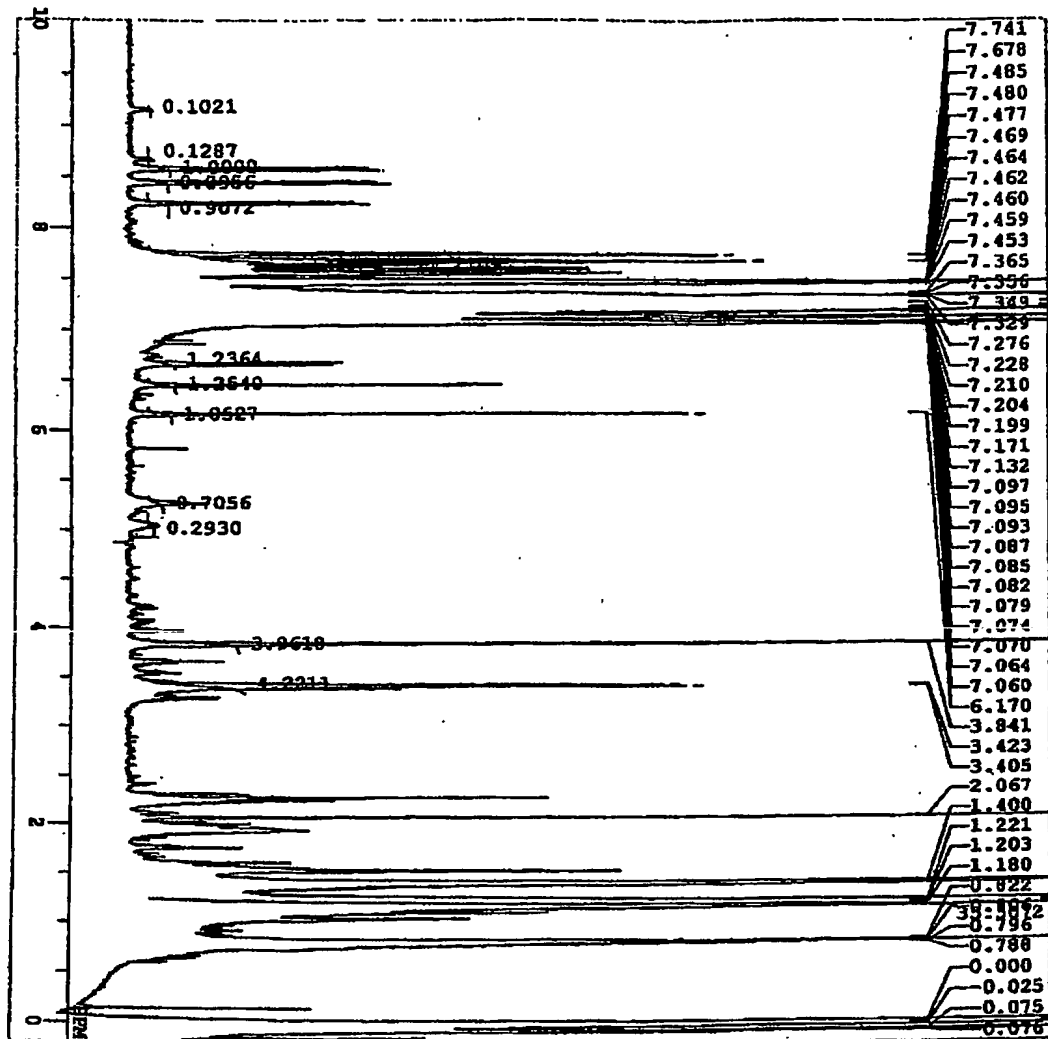
BEST AVAILABLE COPY

【図 3】



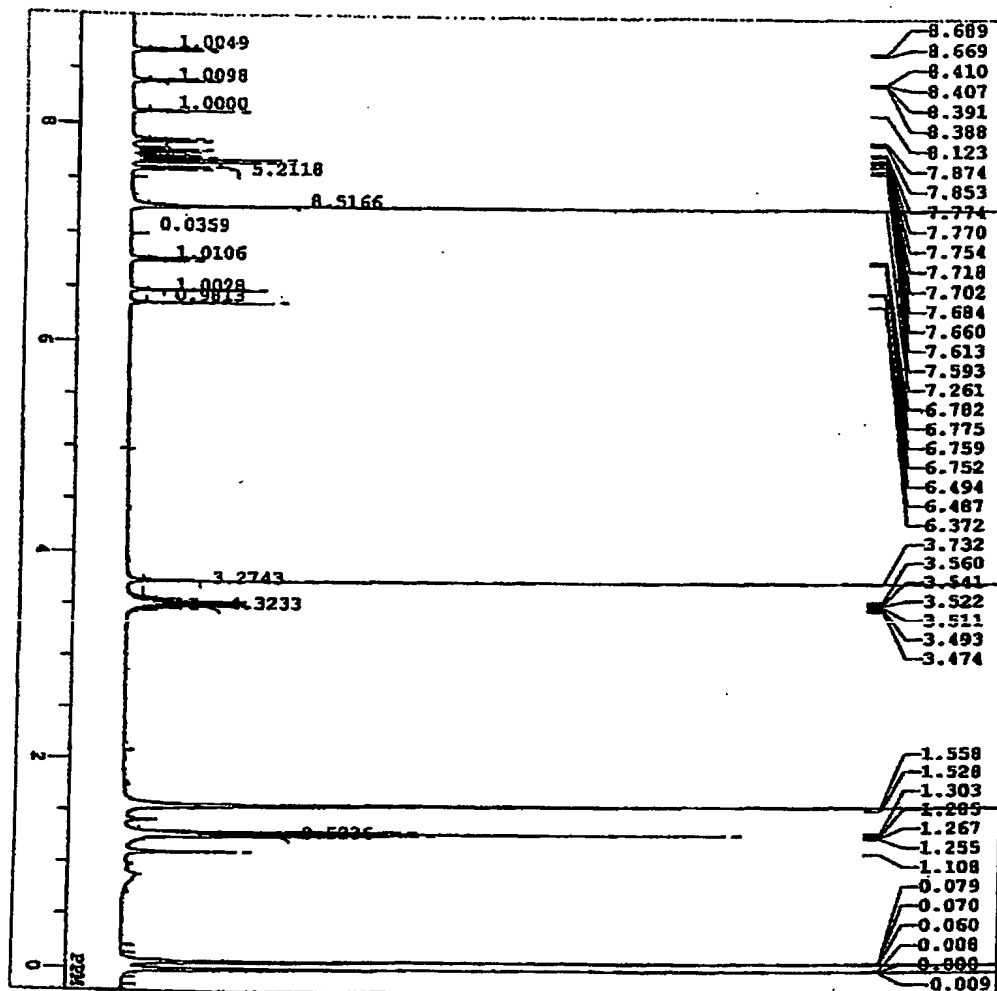
BEST AVAILABLE COPY

【図 4】



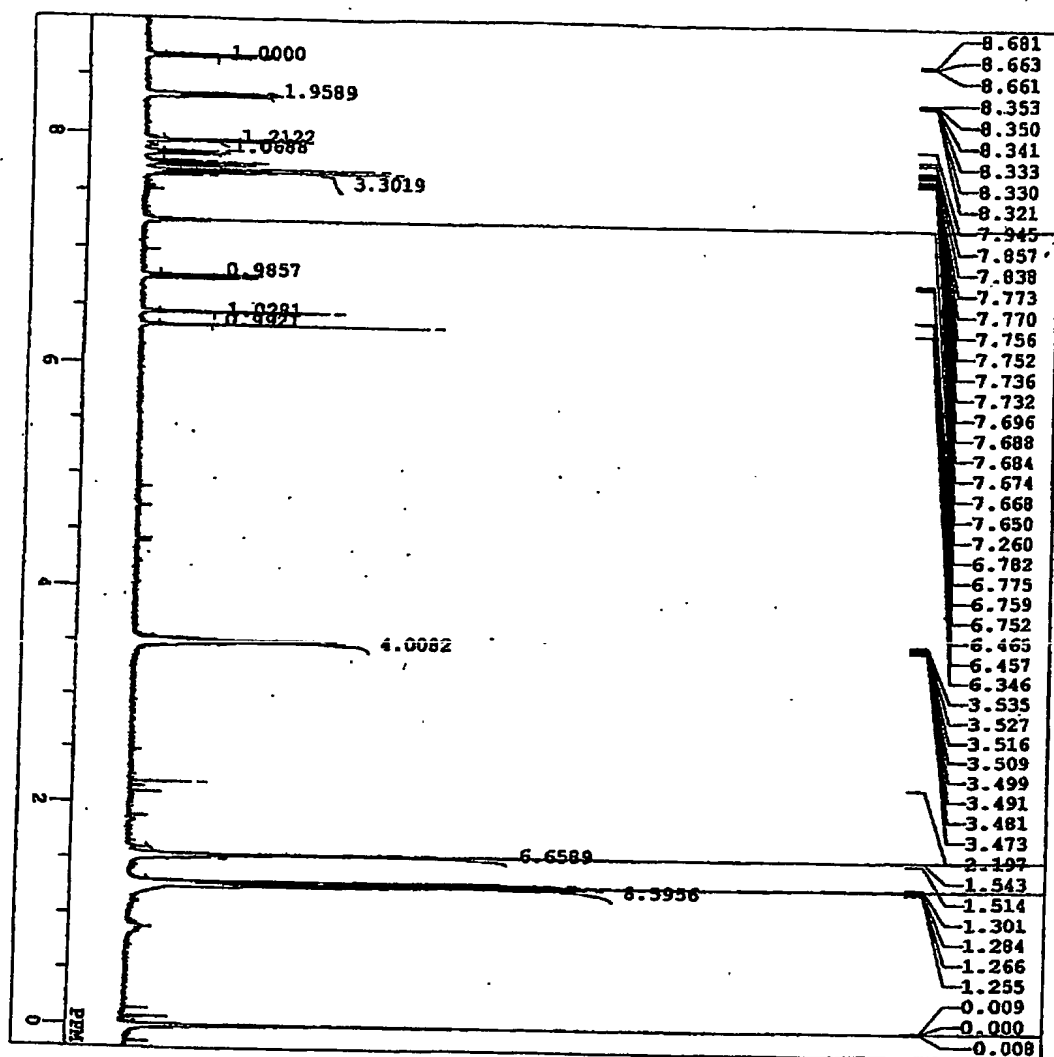
BEST AVAILABLE COPY

【図 5】



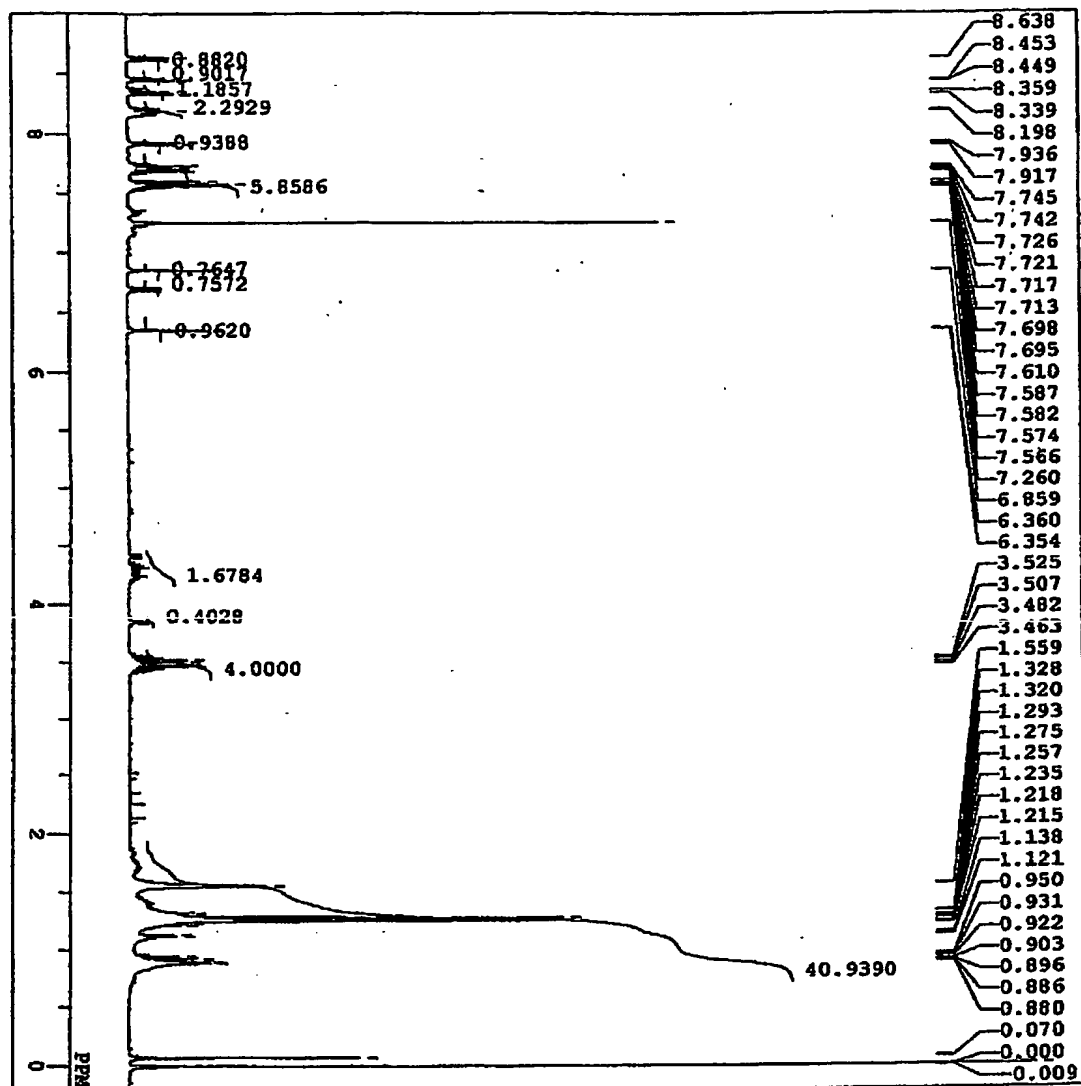
BEST AVAILABLE COPY

【図 6】



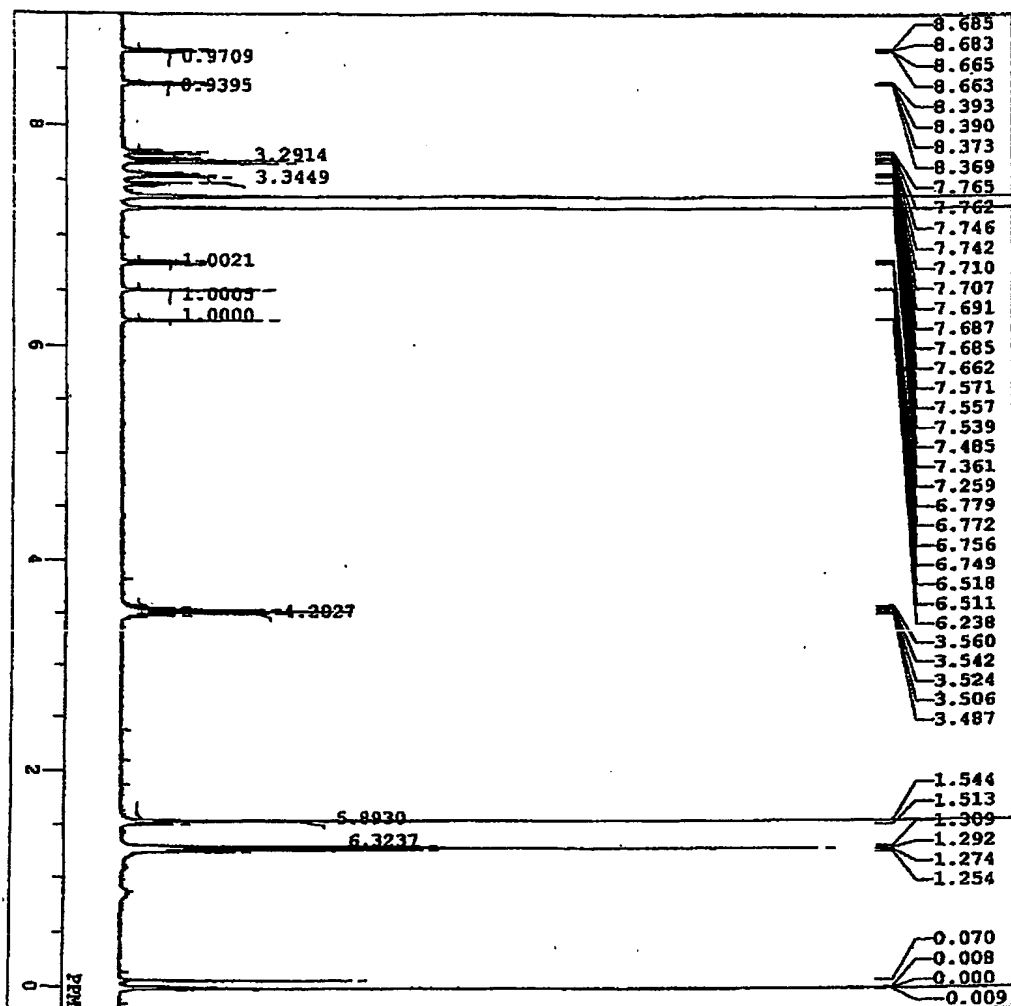
BEST AVAILABLE COPY

【図 7】



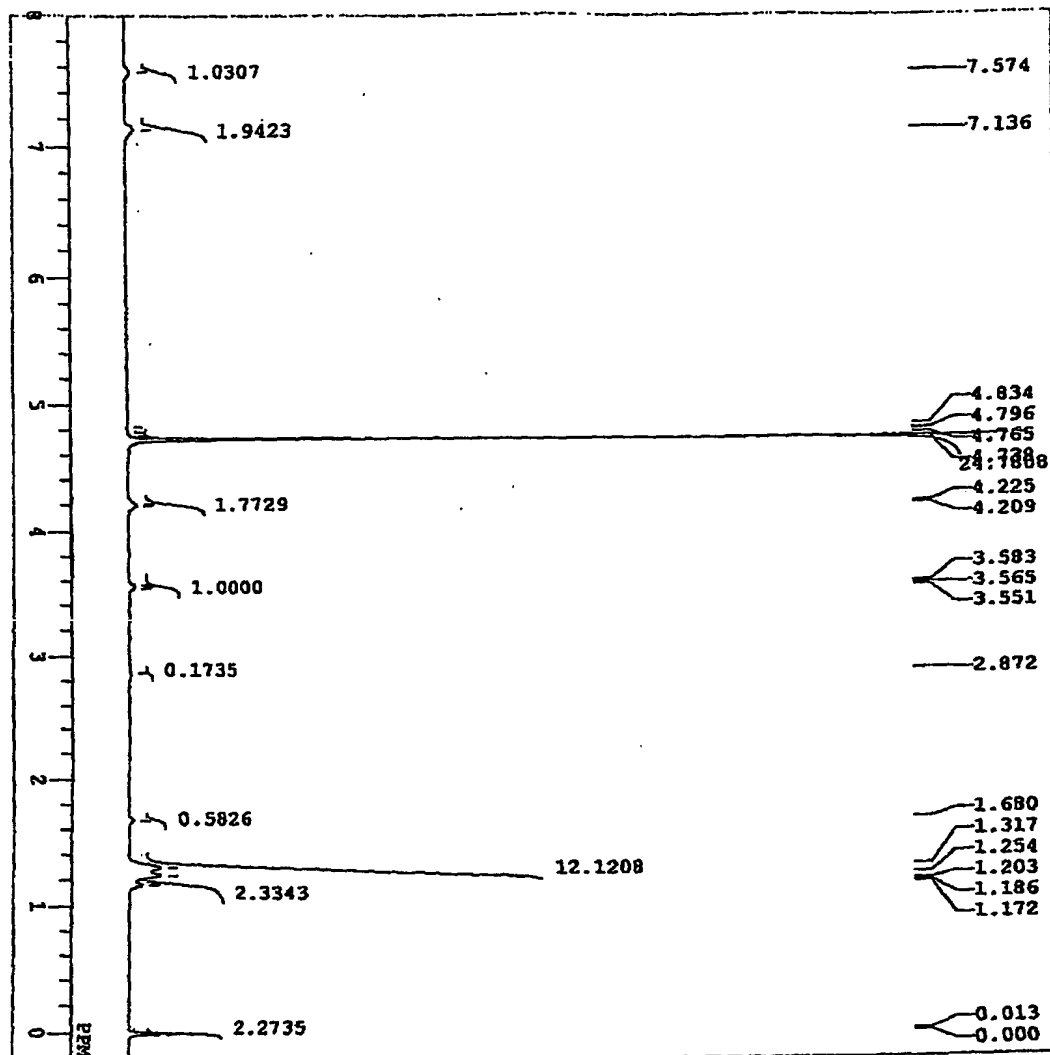
BEST AVAILABLE COPY

【図 8】



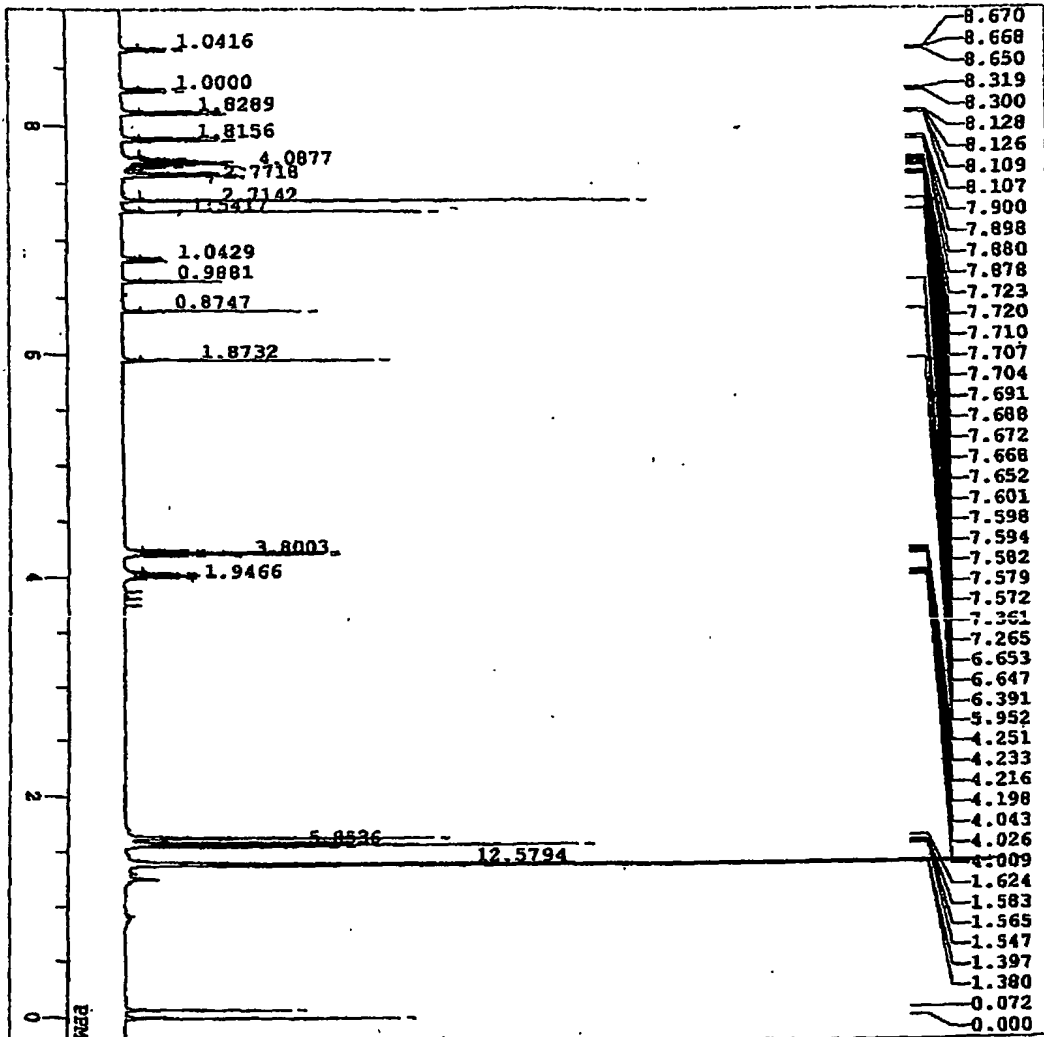
BEST AVAILABLE COPY

【図9】



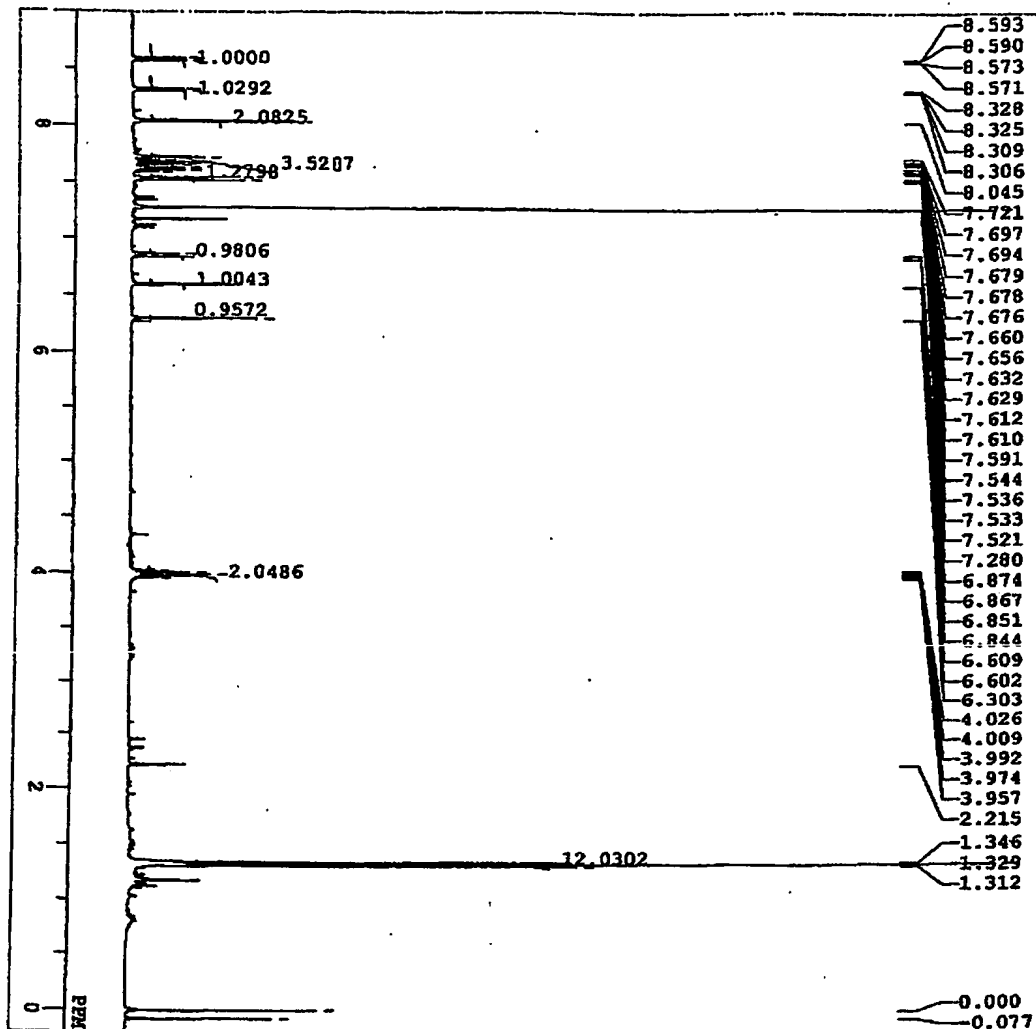
BEST AVAILABLE COPY

【図 10】



BEST AVAILABLE COPY

【図11】



BEST AVAILABLE COPY

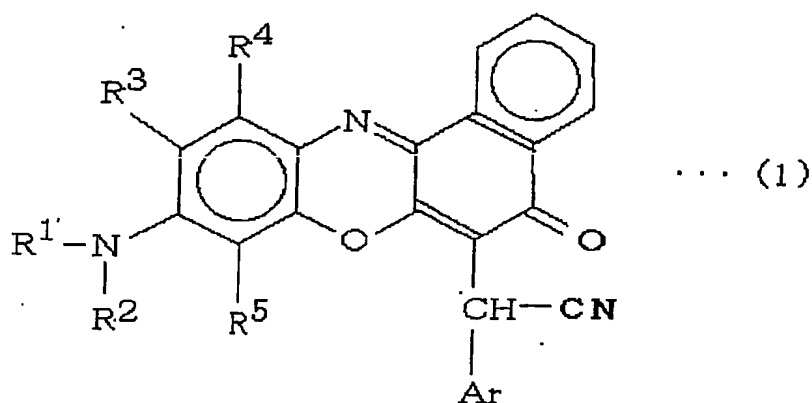
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 深紅に近い赤色発光可能なナイルレッド系新規化合物を提供、その新規製造方法を提供、深紅に近い高輝度赤色発光可能素子の提供

【解決手段】 下記一般式（１）で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物、ナイルレッド系色素と電子吸引性芳香族アセトニトリルとを反応させる新規製造方法およびナイルレッド系赤色発光化合物含有の組成物を有する高輝度発光素子。

【化１】



【選択図】 なし。

BEST AVAILABLE COPY

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-012224
受付番号	50200073310
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成14年 1月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 1月21日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000108546]

1. 変更年月日	1990年 8月16日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区高輪2丁目21番44号
氏 名	タイホー工業株式会社